

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Funktionelle Materialien

**Neutronenkleinwinkelstreuung und
Brillouinspektroskopie an
thermoreponsiven Hydrogelen**

Korbinian Andreas Meier-Koll

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Funktionelle Materialien

Neutronenkleinwinkelstreuung und Brillouinspektroskopie an thermoresponsiven Hydrogelen

Korbinian Andreas Meier-Koll

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der
Technischen Universität München zur Erlangung des
akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Zacharias

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. P. Müller-Bauschbaum
2. Univ.-Prof. Chr. Pfeleiderer, Ph.D.

Die Dissertation wurde am 03.01.2012 bei der Technischen
Universität München eingereicht und durch die Fakultät für
Physik am 02.03.2012 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Experimentelle Methoden	11
2.1	Neutronenkleinwinkelstreuung	11
2.1.1	Neutronenstreuung	11
2.1.2	Neutronenkleinwinkelstreu-Anlage KWS 2	12
2.1.3	Datenreduktion und Auswertung	13
2.2	Brillouin Spektroskopie	14
2.2.1	Lichtstreuung	14
2.2.2	Aufbau des Streuexperiments	16
2.2.3	Tandem-Fabry-Perot Interferometer	17
2.3	Proben	22
3	Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung	25
3.1	Einleitung	25
3.2	Präparation und experimentelles Vorgehen	28
3.3	Kritisches Verhalten unterhalb der LCST	28
3.3.1	Reines spinodales Entmischungsmodell	28
3.3.2	Erweitertes Entmischungsmodell	32
3.4	Kinetik des Phasenübergangs	37
3.4.1	Experimentelle Bedingungen und Durchführung der Messungen	37
3.4.2	Vereinfachte Auswertung	38
3.4.3	Erweiterte Auswertung	39
3.5	Diskussion der Ergebnisse	42
3.6	Zusammenfassung	48
4	Phasenverhalten einer konzentrierten PNIPAM-Lösung	51
4.1	Einleitung	51
4.2	Experimentelles	52
4.3	Temperaturaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung	53
4.4	Zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung	56
4.5	Zusammenfassung	59
5	PNIPAM-Gel	63
5.1	Einleitung und Modellierung	63
5.2	Experimentelles	65
5.3	Temperaturaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung	66
5.3.1	Untersuchung des Phasenübergangs mit dem Guinier-Debye- Bueche Modell	66
5.3.2	Vergleichende Auswertung mit Homopolymer-Lösung	71

Inhaltsverzeichnis

5.4	Zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung	76
5.5	Diskussion und Zusammenfassung	79
6	PNIPAM basiertes Diblock-Copolymer	83
6.1	Einleitung	83
6.2	Kern-Schale Modell der Mizelle in konzentrierter Lösung	84
6.3	Experimentelles	90
6.4	Temperaturaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung	91
6.5	Zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung	101
6.6	Thermische Fluktuationen und Formfaktor	105
6.7	Zusammenfassung	108
7	Dynamische Eigenschaften von PNIPAM-Lösungen	113
7.1	Einleitung	113
7.2	Experimentelles	115
7.3	Lorentzmodell	116
7.4	Mountainmodell	130
7.5	Relaxationsmodell	133
7.6	Phasenübergang und Aufspaltung der Brillouinlinien	147
7.7	Zusammenfassung	151
8	Zusammenfassung	155

1 Einleitung

Responsive wasserbasierte Polymersysteme, welche aufgrund von Änderung der Umgebungsbedingung ihre Ausdehnung und Form verändern, werden seit einigen Jahren intensiv untersucht. Diese Materialklasse besitzt ein hohes Anwendungspotenzial im biomedizinischen Bereich als Dosierungssystem für Medikamente [32, 194], als Aktuatoren [132, 189] und schaltbare Membrane [158]. Hydrogele werden durch chemische oder physikalische Verknüpfung zwischen den Polymerketten gebildet. Thermo-responsive Hydrogele reagieren bereits auf kleine Temperaturänderungen mit einer deutlichen reversiblen Änderung der Kettenkonformation. Poly(N-isopropylacrylamid), im folgenden als PNIPAM abgekürzt, in einer wässrigen Umgebung ist das meist untersuchte thermoresponsive Polymersystem. Die spezifische Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den hydrophilen und hydrophoben Gruppen des Polymers führt zu einem Hochtemperaturremischungsverhalten (engl. lower critical solution temperature, LCST) bei einer Temperatur zwischen 30 und 35 °C [178].

Trotz seines breiten Anwendungsbereichs, ist der Phasenübergang von PNIPAM nicht vollständig verstanden. Einzelne gequollene PNIPAM-Ketten in einer verdünnten Lösung kollabieren nahezu schlagartig zu einer Kugel sobald die Phasenübergangstemperatur überschritten wird [226, 227, 229, 234]. Nach dieser Beobachtung ist der Volumenphasenübergang von PNIPAM ein Phasenübergang erster Ordnung. Im Gegensatz hierzu treten in halbverdünnten Lösungen, bei der sich die Polymerketten miteinander überlappen, kritische Phänomene auf [188]. In diesen Lösungen treten thermische Fluktuationen in der Zusammensetzung der Mischung auf. Die Fluktuationen führen zu statistischen Inhomogenität in der Lösung, deren Ausdehnung durch eine Korrelationslänge charakterisiert wird. Kritische Vorgänge sind dadurch bestimmt, dass die thermischen Fluktuationen und die Korrelationslänge in der Nähe des Phasenübergangs divergieren. Generell ist das Auftreten von kritischen Divergenzen ein Hinweis auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung [38].

Das dynamische Verhalten von PNIPAM-Lösungen ist durch eine Vielzahl von Prozessen auf unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen bestimmt. In verdünnten Polymerlösungen wird nur eine relaxierende Mode beobachtet, welche eine diffusive Bewegung von Polymerketten gegenüber dem Wasserhintergrund ist [232]. In Polymerlösungen oberhalb der Überlappungskonzentration diffundieren die Polymerketten gemeinsam in einer Domäne. Zusätzlich tritt eine weitere langsamere viskoelastische Mode auf, welche langreichweite Fluktuationen eines durch Verschlaufung gebildeten Netzwerkes sind. Mechanische Spannungen im transienten Netzwerk relaxieren durch Entschlaufung der Polymerketten [107]. Bei der Annäherung an den Phasenübergang wird die viskoelastische Mode schneller und die diffusive Mode langsamer [232]. Letztere Effekt ist als “Critical-Slowing-Down”-Effekt bekannt [103, 204, 205, 208].

1 Einleitung

Vorgänge oberhalb der Phasenseparation unterliegen Nichtgleichgewichtsprozessen. Strukturen, die sich dabei herausbilden und ihre zeitliche Entwicklung beeinflussen sich dabei wechselseitig. Im Falle von spinodalen Entmischungsvorgängen lässt sich die zeitliche Entwicklung der Strukturen durch die dynamische Skalenhypothese beschreiben [26, 27, 77]. Nach dieser Theorie unterliegen die strukturellen Merkmale und ihre zeitliche Entwicklung jeweils interdependenten Potenzgesetzen. Dies verdeutlicht, dass zum Verständnis der Kinetik des Phasenübergangs auch dessen Strukturverständnis erforderlich ist.

Hydrogele sind Kompositsystem aus dem Polymernetzwerk und dem Lösungsmittel Wasser. Das elastische Verhalten des Polymers ist durch seine osmotische und seine Volumenkompressibilität bestimmt. Die osmotische Reaktion ist eine diffusive Bewegung des Netzwerks gegenüber dem Lösungsmittel und führt zu Konzentrationsfluktuationen, welchen bei einem konstanten Druck stattfinden. Die Volumenfraktion führt zu adiabatischen Dichte- bzw. Druckschwankungen welche das gesamte Netzwerk inklusive der Lösungsmittels erfassen. Sie führen zu oszillierenden propagierenden Schallwellen in einem Medium [101]. In thermoresponsiven Hydrogelen werden die elastischen Eigenschaften durch die Wechselwirkung zwischen den Polymer und der Lösungsmittel mitbestimmt. Für das PNIPAM-Wassersystems wird von einem Modell der kooperativen Hydratation ausgegangen. Mithilfe dieses Modells kann der scharfe Phasenübergang des PNIPAM-Wassersystems erklärt werden [156]. Da die Ausbreitung von Schallwellen in einem Medium maßgeblich von der molekularen Wechselwirkung bestimmt sind, ist anzunehmen, dass Effekte, welche von der kooperativen Hydratation herrühren, auch die Schallausbreitung beeinflussen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der strukturellen, dynamischen, mechanischen und kinetischen Eigenschaften von wässrigen PNIPAM-Lösungen und PNIPAM-basierter Hydrogele mithilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung und der Brillouinspektroskopie zu untersuchen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die experimentellen Methoden vorgestellt. Dieses Kapitel beinhaltet den Aufbau und die Funktionsweise der Neutronenkleinwinkelstreuanlage (KWS 2) welche von Jülich Center of Neutron Science an dem Forschungsreaktor "Heinz Maier-Leibnitz" betrieben wird sowie Aspekte der Datenreduktion und Auswertung. Desweiteren werden die Prinzipien der Brillouinspektroskopie und die Funktionsweise eines Tandem-Fabry-Perot-Interferometers von Sandercock dargestellt. In dem Kapitel werden auch die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Proben beschrieben. Das Kapitel 3 stellt die Ergebnisse von temperatur- und zeitaufgelösten Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten an einer halbverdünnten PNIPAM-Wasser-lösung vor. Hierin werden die kritischen Eigenschaften des Phasenübergangs sowie der Entmischungsvorgang diskutiert. In Kapitel 4 wird die Analyse auf eine hochkonzentrierte PNIPAM-Wasserlösung erweitert. Das Kapitel 5 beschäftigt sich mit dem kritischen Verhalten eines durch hydrophobe Endgruppen terminierten PNIPAM-Gels. In Kapitel 6 wird der Volumenphasenübergang von thermoresponsiven Mizellen in einer konzentrierten Lösung untersucht. Strukturelle Veränderungen und Strukturbildungen im

Vorfeld und während der Phasenübergangs werden bezüglich ihrer kritischen und kinetischen Aspekte diskutiert. Hierzu wurden wie in den vorausgehenden Kapiteln jeweils temperatur- und zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuexperimente durchgeführt. Das letzte Kapitel (Kap. 7) beschäftigt sich mit den elastischen und dynamischen Eigenschaften von wässrigen PNIPAM-Lösungen bei Frequenzen im Gigahertz-Bereich. Die Brillouinspektren unterhalb und oberhalb des Phasenübergangs werden mithilfe verschiedener Ansätze analysiert. Die jeweiligen Ansätze ermöglichen unterschiedliche Interpretationen des gemessenen Datenmaterials. Hierdurch können unterschiedliche dynamische Aspekte diskutiert werden.

1 Einleitung

2 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden.

2.1 Neutronenkleinwinkelstreuung

2.1.1 Neutronenstreuung

Neutronenstreuung ist eine nichtinvasive Methode zur Untersuchung von Strukturen auf Längenskalen von 1 bis 100 nm [169]. Da Neutronen keine elektrische Ladung tragen, können sie tief in ein Material eindringen. Sie sind daher besonders geeignet um Strukturen auch im Volumen zu untersuchen. Die Streuung von Neutronen in Materie beruht auf der Streuung am Atomkern und auf der Spinwechselwirkung. Die Streuung ist hierbei nicht von der Kernladung abhängig. Hierdurch lassen sich leichte Elemente wie Wasserstoff oder Sauerstoff, selbst wenn auch schwerere Atome vorliegen, nachweisen. Desweiteren hängt die Streuung von dem jeweiligen Isotop des Elements ab [73]. So besitzt das leichte Wasserstoffatom (Proton) eine kohärenten Streuquerschnitt von $1.8 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ und eine inkohärenten Streuquerschnitt von $79.7 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$. Das schwere Wasserstoff (Deuterium) besitzt hingegen einen mit $5.6 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ einen höheren kohärenten und mit $2.0 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ eine wesentlich niedrigeren inkohärenten Streuquerschnitt als ein Proton [181]. Der Unterschied zwischen den Streuquerschnitten verschiedener Isotope eines Elements können zur Kontrastanpassung benutzt werden.

Die Abbildung 2.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Streuexperiments. Ein nahezu monochromatischer Neutronenstrahl mit der Wellenlänge λ trifft auf die Probe. Durch eine Blende wird das ausgestrahlte Streuvolumen festgelegt, welches durch die Blendenöffnung A und der Dicke der Probe bestimmt ist. Da die Neutronen nur schwach in der Probe gestreut werden, durchdringt ein großer Anteil der Neutronen die Probe ohne gestreut zu werden. Ein geringer Anteil der Neutronen, die in der Probe nicht absorbiert werden, wird um einen um den Winkel θ aus der ursprünglichen Flugbahn gestreut [129]. Die Neutronen können sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut werden. Bei einer elastischen oder quasielastischen Streuung kann der Energieübertrag der Streuvorgänge vernachlässigt werden. In diesem Falle sind die Beträge der Streuvektoren für den einfallenden und den gestreuten Neutronenstrahl identisch $|\vec{k}_s| \approx |\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$. Der Streuvektor \vec{q} ergibt sich der Differenz der beiden Wellenvektoren und ist in der Abbildung 2.1 rechts dargestellt. Der Betrag des Streuvektors ist durch die Wellenlänge λ und den Streuwinkel θ bestimmt[129, 169]:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (2.1)$$

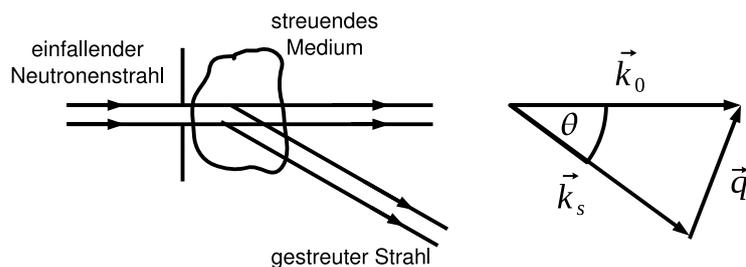


Abbildung 2.1: Links: Prinzipieller Aufbau eines Neutronenstreuexperimentes (nach [169]). Rechts: Wellenvektoren des einfallenden \vec{k}_0 , des gestreuten Strahls \vec{k}_s sowie der Streuvektor \vec{q} .

2.1.2 Neutronenkleinwinkelstreu-Anlage KWS 2

Der prinzipiellen Aufbau eines Neutronenkleinwinkelstreu-Instruments ist in der Abbildung 2.2 dargestellt. Ein Strahl thermalisierter Neutronen fällt in den Monochromator. Dieser besteht aus einem Rotator mit schneckenförmig gebogenen Schlitzen eines neutronenabsorbierenden Materials [159]. Durch die Wahl der Rotationsfrequenz lassen sich Neutronen mit einer bestimmten Wellenlänge auswählen. Die Wellenlänge ist dabei näherungsweise umgekehrt proportional zur Rotationsfrequenz. Die mit dem Monochromator selektierbaren Wellenlängen liegen typischerweise zwischen 5 und 15 Å [182]. Die Notwendigkeit, Daten schnell zu akkumulieren, erzwingt eine relative breite Verteilung der Wellenlängen der transmittierten Neutronen. Die relative Standardabweichung der Wellenlänge $\sqrt{\langle \delta \lambda^2 \rangle} / \lambda$ ist von der Konstruktion des Monochromators abhängig und beträgt typischerweise 10 bis 20% [159]. Um einen Strahl mit geringer Divergenz zu erhalten, wird der Strahl durch zwei Blenden im Abstand von $L_{\text{Koll}} = 8$ m von einander kollimiert [182]. Die Blendenöffnung A bestimmt zusammen mit der Dicke der Probe d das Probenvolumen.

In einem Abstand von L_{Det} hinter der Probe befindet sich eine zweidimensionale positionssensitiver Detektor mit einer Fläche von 60×60 cm². Dieser besteht aus einem mit ⁶Li angereicherten Szintillatorglas. Die wesentliche Nachweisreaktion beruht auf dem Einfang eines Neutrons durch ein Lithium-6 Kern mit einem anschließenden Zerfall:



Hierbei wird die meiste Energie in Wärme dissipiert und ein geringer Anteil in Licht bei etwa 400 nm umgewandelt. Bei einem Neutroneneinfang werden etwa 2000 Photonen erzeugt. Durch eine Reflektionsschicht auf der Außenseite des Detektors erreicht ein hoher Anteil an Photonen über einen Disperser die Photomultiplikatoren. Eine Matrix aus 8×8 Photomultiplikatoren bilden eine Anger-Kamera. Die Position des einfallenden Neutrons wird aus den Intensitätsverhältnissen benachbarter Photomultiplikatoren elektronisch bestimmt und einem Pixel in einer 128×128 -Matrix zugeordnet [99].

Um den direkten Strahl der transmittierten nicht gestreuten Neutronen zu blockieren, befindet sich vor dem Detektor ein Strahlfänger. Auf dem Strahlfänger be-

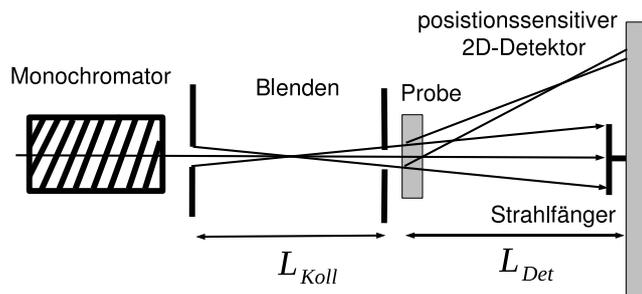


Abbildung 2.2: Prinzipieller Aufbau einer Neutronenkleinwinkelstreu-Instruments (nach [182]).

findet sich ein Monitorzähler M_3 . Ein weiterer befindet sich in der Nähe des Monochromators M_1 und direkt vor den Probe M_2 . Die Monitordaten M_3 und M_2 werden zur Berechnung der Transmission T benötigt:

$$T = \frac{M_3^{Probe} / M_2^{Probe}}{M_3^{Leer} / M_2^{Leer}}. \quad (2.3)$$

Für flüssige Proben dient die leere Probenzelle und für feste Proben der leere Strahl als Referenzmessung.

2.1.3 Datenreduktion und Auswertung

Die Neutronenstreudaten wurden mit dem Programm Qtikws [166] reduziert. Bei der Datenreduktion wurden der elektronische und der Zellenhintergrund subtrahiert und anschließend auf einen Plexiglas-Standard absolut kalibriert. Nach der Absolutkalibration erfolgt die radiale Mittelung und die Berechnung des Fehlers der Streuintensität $\Delta I(q)$ und des Streuvektors Auflösung σ_q . Aufgrund der relative hohen Standardabweichung der Wellenlängen an der KWS2 ($\Delta\lambda/\lambda = 20\%$) muss die instrumentelle Auflösung bei der Datenanalyse beachtet werden. Die Auflösungsfunktion lässt sich näherungsweise durch eine Gaußfunktion

$$R_q(q') = \frac{2 \exp\left(-\frac{(q-q')^2}{2\sigma_q^2}\right)}{\sqrt{2\pi}\sigma_q \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{q}{\sqrt{2}\sigma_q}\right)\right]} \quad (2.4)$$

darstellen [14, 159, 163, 167]. Vor der Anpassung der Modellfunktion $I_{Modell}(q)$ an die experimentellen Daten $I(q)$, wird diese zuvor mit der Auflösungsfunktion $R_q(q)$ gefaltet [159, 160] :

$$I(q) = \int_0^\infty R_q(q') I_{Modell}(q') dq'. \quad (2.5)$$

In dieser Arbeit wird die Faltung näherungsweise durch

$$I(q) \approx \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} I_{Modell}(q_n) \quad (2.6)$$

2 Experimentelle Methoden

berechnet, wobei q_n durch die Inverse der Stammfunktion der Auflösungsfunktion (Gl. 2.4)

$$q_n = q + \sqrt{2}\sigma_q \operatorname{erf}^{-1} \left[\frac{n + 0.5}{N} + \left(\frac{n + 0.5}{N} - 1 \right) \operatorname{erf} \left(\frac{q}{\sqrt{2}\sigma_q} \right) \right] \quad (2.7)$$

gegeben sind. Die Anpassung erfolgt durch Minimierung der χ^2 -Summe [89, 160]

$$\chi^2 = \sum_n \left(\frac{I_n - I(q_n)}{\Delta I_n} \right)^2. \quad (2.8)$$

Fehler werden in diese Arbeit mit $\sqrt{\chi^2/\text{dof}}$ ¹ gewichtet.

2.2 Brillouin Spektroskopie

2.2.1 Lichtstreuung

Lichtstreuung basiert auf der Wechselwirkung von Photonen mit den Elektronen in den Atomhüllen. Nach der klassischen Elektrodynamik ist das Licht eine elektromagnetische Welle. Das elektrische Feld eines einfallenden Lichtstrahls übt eine Kraft auf die Ladungen der Atome aus. Die Ladungen in der Probe werden beschleunigt und senden elektromagnetische Strahlung in Form von Licht aus. Lichtwellen aus einem Bereich des Mediums überlagern sich mit Wellen aus andere Gebieten. Sind alle Bereich des Mediums optisch identisch, so interferieren die Streubeiträge alle Gebiete mit Ausnahme der Vorwärtsstreuung destruktiv miteinander. In der Regel fluktuieren die optischen Eigenschaften des Mediums jedoch räumlich und zeitlich, und führen schließlich zu einer Streuung des Lichts [22, 61].

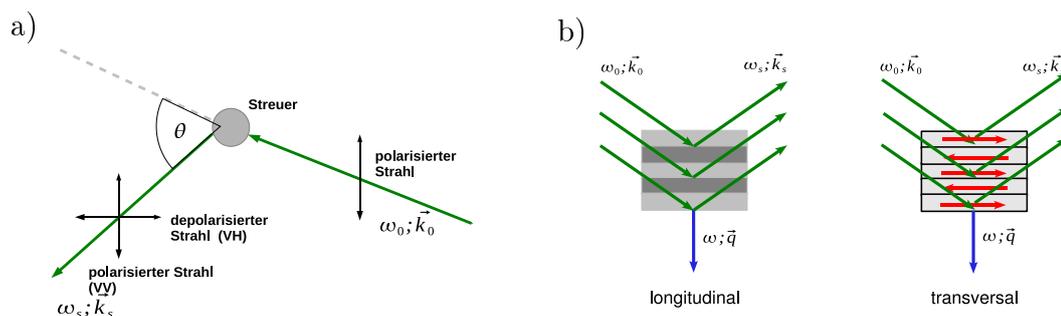


Abbildung 2.3: a) Polarisierte und depolarisierte Lichtstreuung. b) Streuung an longitudinalen und transversalen Schallwellen.

Die Abbildung 2.3a zeigt den Streuvorgang von Licht an Materie. Ein einfallender polarisierter Lichtstrahl mit der Wellenlänge λ ist durch Kreisfrequenz ω_0 und den Wellenvektor \vec{k}_0 bestimmt. Dieser trifft auch die Probe und wird dort um den Winkel θ aus seiner ursprünglichen Strahlrichtung gestreut. Nach der Streuung wird der Strahl durch die Kreisfrequenz ω_s und den Wellenvektor \vec{k}_s bestimmt. Die Streuebene ist durch die Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k}_s bestimmt. Steht die Polarisation des

¹Anzahl der Freiheitsgrade (Degree of freedom (dof)).

gestreuten Licht wie der einfallende Strahl senkrecht auf der Streuebene, so handelt es sich um eine polarisierte Streuung. Ändert sich neben der Kreisfrequenz und des Wellenvektors auch die Polarisation des Lichts, so handelt es sich um eine depolarisierte Streuung, und die Polarisation liegt in der Streuebene.

Die inelastische Streuung führt zu einer Frequenzverschiebung des gestreuten Lichts

$$\omega = \omega_0 - \omega_s. \quad (2.9)$$

In der Lichtstreuung ist die Frequenzverschiebung sehr klein, sodass die Streuung quasielastisch ist. Für diesen Fall ergibt sich der Streuvektor

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (2.10)$$

Im Gegensatz zum Analogon der Neutronenkleinwinkelstreuung (Gl. 2.1) hängt der Streuvektor hier zusätzlich von dem Brechungsindex n ab.

Die Streuung des Lichts wird durch räumliche und zeitliche Fluktuationen des dielektrischen Tensors $\delta\epsilon(\vec{r}, t)$ hervorgerufen. Diese hängt mikroskopisch von der Fluktuation der Dichte $\delta\rho(\vec{r}, t)$ der Temperatur $\delta T(\vec{r}, t)$ und weiteren Größen wie der Konzentration $\delta\Phi(\vec{r}, t)$ im Falle einer Mischung [101] oder eines transversalen Verschiebungsfeldes $\delta u(\vec{r}, t)$ im Falle eines Festkörpers ab. Diese Variablen sind statistisch nicht immer unabhängig von einander. Für ein Gel sind die Fluktuationen des hydrostatischen Drucks $\delta P(\vec{r}, t)$, die Entropie $\delta S(\vec{r}, t)$ und des osmotischen Drucks $\delta\Pi_{os}(\vec{r}, t)$ von einander unabhängig und bestimmen die Fluktuation des dielektrischen Tensors [101]

$$\delta\epsilon(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial P}\right)_{S, \Pi_{os}} \delta P(\vec{r}, t) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial S}\right)_{P, \Pi_{os}} \delta S(\vec{r}, t) + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial \Pi_{os}}\right)_{S, P} \delta \Pi_{os}(\vec{r}, t). \quad (2.11)$$

Longitudinale Schallwellen sind durch adiabatische Druckänderungen bestimmt. Diese sind mit periodischen Dichteschwankungen verbunden. Die Abbildung 2.3b zeigt die Dichteschwankungen einer longitudinal propagierenden Schallwellen, die in \vec{q} -Richtung mit der Kreisfrequenz ω ausbreitet. Die periodische Anordnung aus verdichteten und verdünnten Bereichen wirkt als Gitter an denen die Lichtwellen inelastisch gestreut werden. Bei einer Streuung an longitudinalen Wellen ändert sich die Polarisation des gestreuten Lichts nicht. Bei transversalen Schallwellen treten in periodischen Abständen transversale Verzerrungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung \vec{q} auf, an den das Licht gestreut wird. Im Gegensatz zu den longitudinalen Schallwellen ändert sich hier jedoch die Polarisation der Lichtwellen. Das gestreute Licht ist depolarisiert.

Das Spektrum des gestreuten Lichts ist durch die Autokorrelation der longitudinalen bzw. transversale Komponente des dielektrischen Tensors $\delta\epsilon_{0s}(\vec{q}, t) = \vec{n}_0 \cdot \delta\epsilon(\vec{q}, t) \cdot \vec{n}_S$ bestimmt, wobei $\delta\epsilon(\vec{q}, t)$ die räumliche Fouriertransformierte von $\delta\epsilon(\vec{r}, t)$ ist [22]:

$$S(q) = \frac{I_0 k^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \langle \delta\epsilon_{0s}^*(\vec{q}, 0) \delta\epsilon_{0s}(\vec{q}, t) \rangle \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.12)$$

2 Experimentelle Methoden

Für die Lichtstreuung an longitudinalen Schallwellen sind vor allem Dichtefluktuationen $\delta\rho(\vec{r}, t)$ verantwortlich. Das experimentelle Lichtstreuungsspektrum (Gl. 2.12) sind daher im wesentlichen proportional zur Fouriertransformation der Korrelationsfunktion der Dichtefluktuationen

$$S_{LS}(q, \omega) \propto \int_0^\infty \langle \delta\rho^*(\vec{q}, t) \delta\rho(\vec{q}, 0) \rangle \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.13)$$

Zur Interpretation der Lichtstreuendaten müssen Modelle für die Korrelationsfunktion $\langle \delta\rho^*(\vec{q}, t) \delta\rho(\vec{q}, 0) \rangle$ aufgestellt werden. Diese Modelle werden im Kapitel 7 vorgestellt.

2.2.2 Aufbau des Streuexperiments

Zur Untersuchung der longitudinaler und transversaler Schallwellen dient die Brillouin Spektroskopie. Das Licht wird an longitudinalen und transversalen Schallwellen gestreut. Streuungen an transversalen Schallwellen führen zu einer Depolarisation des Streulichtes, d.h. die Polarisation des gestreuten Lichtes ist um 90° gedreht. Bei einem Streuvorgang an einer longitudinalen Schallwelle ändert sich hingegen die Polarisation des Lichtes nicht. Es ergibt sich ein polarisiertes Spektrum. Um diese beiden Streuvorgänge voneinander unterscheiden zu können, muss der einfallende Lichtstrahl polarisiert und die Polarisation des gestreuten Lichtes analysiert werden.² In dieser Arbeit soll speziell die Ausbreitung und die Dämpfung von Schallwellen in wässrigen Polymerlösungen untersucht werden. Die Streuung von Licht an einer Schallwelle, die mit einer Geschwindigkeit von v von ein bis zwei Kilometer pro Stunde propagiert, führt nach der Dispersionsrelation $\omega = vq$ zu einer Frequenzverschiebung von einigen GHz. Dies Frequenz ist sehr klein im Vergleich zur Frequenz des sichtbaren Lichts (10^{15} Hz). Um diese etwa sechs Größenordnungen kleinere Frequenzverschiebung zu detektieren wird eine Fabry-Perot Interferometer eingesetzt.

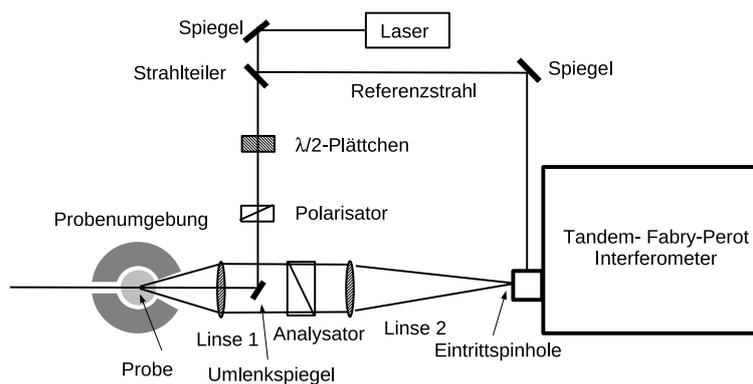


Abbildung 2.4: Experimenteller Aufbau zur Brillouin Spektroskopie.

Die Abbildung 2.4 zeigt den experimentellen Aufbau zur Brillouin-Spektroskopie. Als Lichtquelle dient ein Neodym:Yttrium-Vanadat-Laser (Nd:YVO₄) von Spectra-Physics (Excelsior). Dieser emittiert grünes Licht mit einer Wellenlänge von 532 nm

²Die Intensität des transversal gestreuten Strahls ist um etwa eine Größenordnung kleiner und wird nur dann nachgewiesen, wenn nicht in Rückstreuengeometrie gemessen wird.

[196]. Mit einem Strahlteiler wird eine Referenzstrahl aus dem Hauptstrahl ausgekoppelt. Der Referenzstrahl wird über einen Spiegel seitlich zum Eingangspinhole des Tandem-Fabry-Perot Interferometers eingekoppelt. Mit einem $\lambda/2$ -Plättchen wird die Polarisationsrichtung des Lichtes gedreht. Mit einem Polarisator wird die vertikale Komponente der Lichtwelle selektiert. Im Zusammenspiel mit dem $\lambda/2$ -Plättchen lässt sich die Lichtintensität an der Probe stufenlos einstellen. Über einen Umlenkspiegel wird der Lichtstrahl mithilfe der Linse 1 (Brennweite 80 mm) auf die Probe fokussiert.

Als Probenumgebung dient ein Zylinder aus Aluminium mit einem Außendurchmesser von 70 mm. In der Mitte des Zylinders befindet sich eine etwa 17 mm breite Bohrung. In dieser Bohrung können Adapter, die Küvetten unterschiedlicher Größe fassen, eingeführt werden. Für die meisten Experimente wurden runde Glasküvetten mit einem Außendurchmesser von 10 bis 11 mm und einer Wandstärke von etwa 1 mm eingesetzt. In dem Aluminiumzylinder befinden sich Kanäle um geeignet temperiertes Wasser zu pumpen. Zur Temperierung des Wassers wurde ein Thermostat von Julabo eingesetzt.

Das in der Probe gestreute Licht wird mit der Linse 1 gesammelt. Um ein Licht aus einem möglichst großen Raumwinkel zu erfassen, ist der Aluminiumzylinder kegelförmig ausgefräst. Das von der Linse 1 gesammelte Licht ist parallel und durchläuft einen Analysator. Dieser ist so justiert, dass er nur senkrecht zur Streuebene polarisiertes Licht transmittiert. Das Licht wird mittels der Linse 2 (Brennweite 400 nm) auf das Eintrittspinhole des Tandem-Fabry-Perot Interferometers fokussiert. Da die Intensität des elastisch gestreuten Lichts sehr hoch ist, wird das Eingangspinhole mit einem Shutter verschlossen, wenn das Interferometer diese Licht transmittiert. In diesem Fall wird seitlich ein Referenzstrahl eingekoppelt. Mithilfe dieses Referenzstrahls werden die Spiegel innerhalb des Interferometers während des Messbetriebs justiert.

2.2.3 Tandem-Fabry-Perot Interferometer

Um die erforderliche Frequenzverschiebungen des gestreuten Lichts mit einer Auflösung von einigen MHz bis GHz zu detektieren, ist ein Fabry-Perot-Interferometer erforderlich. Dieses Interferometer besteht im wesentlichen aus zwei parallel ausgerichteten Platten im Abstand L von einigen Millimetern. Die Flächen der Platten, die sich gegenüberstehen, sind mit einer stark reflektierenden dielektrischen Schicht beschichtet. Die äußeren Grenzflächen sind hingegen unverspiegelt und zusätzlich leicht keilförmig abgeschrägt, um eine Reflexion an diesen zu unterdrücken. Die Transmission des Interferometers ist durch die Überlagerung aller an den inneren Grenzflächen zwischen den Platten transmittierten Teilstrahlen bestimmt. Die Transmissionsfunktion ist durch die Airy-Funktion [96, 175]

$$T(\lambda) = \frac{1}{\left[1 + \frac{4\mathcal{F}^2}{\pi^2} \sin^2\left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right)\right]} \quad (2.14)$$

gegeben. Bei einem Abstand von $L = n\lambda/2$ zwischen den Platten besitzt die Airy-Funktion einen Transmissionspeak. Hierin ist n eine natürliche Zahl und λ die Wellenlänge.

2 Experimentelle Methoden

lenlänge des Lichts. Die Breite diese Peaks $\delta\lambda = \Delta\lambda/\mathcal{F}$ hängt von der Finesse \mathcal{F} und dem Abstand zwischen zwei hintereinander transmittierten Wellenlängen $\Delta\lambda$ (freier Spektralbereich) ab [175]. Eine Interpretation der gemessenen Intensität als spektralen Dichte (Gl. 2.12) ist nur dann eindeutig möglich, wenn sicher gestellt ist, dass sich das Spektrum innerhalb des freien Spektralbereichs befindet und außerhalb des freien Spektralbereichs schnell abfällt. Um ein breites Spektrum erfassen zu können, ist ein hinreichend großer Spektralbereich notwendig. Da die Finesse \mathcal{F} aber im wesentlichen durch die Planparallelität und den Reflexionskoeffizienten der Grenzflächen bestimmt ist, führt die Vergrößerung des freien Spektralbereichs unweigerlich zu einer Verbreiterung der Auflösung [96, 175]. Unter realistischen Bedingungen ist die Finesse auf 100 beschränkt [175].

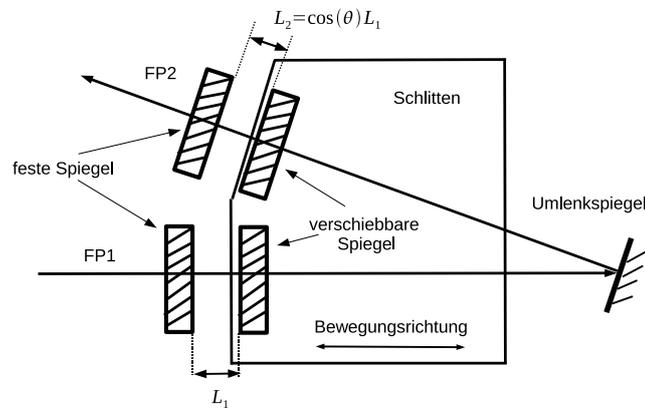


Abbildung 2.5: Schlitten des Tandem Fabry-Perot Interferometers von Sandercock. Der Schlitten wird in horizontaler Richtung bewegt. Ein durch das Interferometer FP1 transmittierter Strahl wird über eine Umlenkspiegel um einen Winkel von 18.2° reflektiert und fällt auf das Interferometer FP2. Nach [175].

Um den freien Spektralbereich zu vergrößern, ohne die Auflösung $\delta\lambda$ zu beeinflussen, wird ein zweites Fabry-Perot-Interferometer in Serie geschaltet. Die Plattenabstände der Platten L_1 und L_2 unterscheiden sich dabei geringfügig. In der seriellen Tandem-Anordnung der Interferometer wird das Licht von dem Interferometer nur dann transmittiert, wenn beide Interferometer simultan transmittieren. Da sich die freien Spektralbereiche der Interferometer unterscheiden, werden die unmittelbar aufeinander folgenden Transmissionen der einzelnen Interferometer bis zu einer bestimmten Ordnung unterdrückt. In dieser Arbeit wird ein Sechspass Tandem-Fabry-Perot Interferometer von Sandercock eingesetzt. Bei diesem Gerät beträgt das Verhältnis der beiden Spiegelabstände $L_2/L_1 = 19/20$. Hierdurch werden Transmissionen bis zur 20. Ordnung unterdrückt, und damit der freie Spektralbereich erweitert.

Das wesentliche Funktionsprinzip der Tandem-Anordnung ist in der Abbildung 2.5 dargestellt. Jeweils ein Spiegel eines jeden Interferometers ist fest in einer Justier Vorrichtung verankert. Über Piezoelemente lassen sich die X- und die Y-Achsen der Spiegel verkippen. Die Piezoelemente werden zur Justage manuell mit einem Potentiometer oder im Messbetrieb durch die Steuerelektronik ausrichten. Parallel zu den

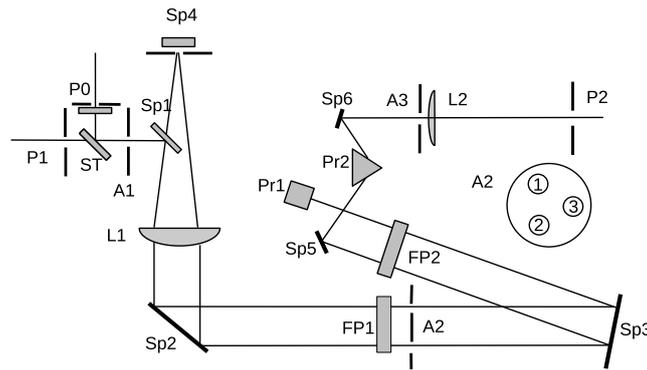


Abbildung 2.6: Gesamter Aufbau des Sechspass Tandem-Fabry-Perot Interferometers in Transmissionsgeometrie (nach [175]).

ersten beiden Spiegeln befinden sich jeweils zweite weitere Spiegel, der auf einem in horizontaler Richtung beweglichen Schlitten montiert sind. Die Strahlrichtung des ersten Interferometers folgt der Bewegungsrichtung des Schlittens. Ein von diesem Interferometer transmittierter Strahl wird von einem Umlenkspiegel um einen Winkel von 18.2° reflektiert. Dieser trifft anschließend auf das zweite Interferometer. Durch diese Anordnung wird das erforderliche Verhältnis der Spiegelabstände von $\cos(18.2^\circ) \approx 0.95$ realisiert.

Der Schlitten lässt sich manuell über ein mit einem Motor betriebenes Gewinde bewegen. Der Spiegelabstand L_1 lässt sich mit einer Messuhr ablesen. Zur Feinjustage von einigen Mikrometern wird der Schlitten mit einem Piezoelement bewegt. Im Messbetrieb wird der Schlitten mithilfe des Piezoelements sägezahnförmig mit der Amplitude z verschoben. Mit einem weiteren Piezoelement am Interferometer FP2 wird die nullte Transmissionsordnung der Interferometer synchronisiert. Befindet sich das Interferometer in einem Abstand z bei dem beide Interferometer FP1 und FP2 transmittieren, so wird das direkt von der Probe kommende Licht mit einem Shutter blockiert, und stattdessen ein abgeschwächter Referenzstrahl eingekoppelt. Die Steuerelektronik sorgt im Messbetrieb dafür, dass die Position der Referenzlinie in der Mitte des Spektrums gehalten wird.

Die Abbildung 2.6 zeigt den gesamten Aufbau der Sechspass Tandem Fabry-Perot Interferometers [175]. Über das Eingangspinhole P1, den Strahlteiler ST (Transmission etwa 98%) und die Apertur A1 gelangt der Strahl des Streuexperiments (siehe Abbildung 2.4) in das Interferometer. Der Spiegel Sp1 lenkt den divergierenden Strahl auf die Linse L1. Der nun parallele Lichtstrahl wird von dem Spiegel Sp2 auf das erste Interferometer FP1 gelenkt. Mithilfe der Spiegel Sp1 und Sp2 wird der Strahl so justiert, dass er senkrecht auf die reflektierende Grenzschicht steht und durch die Öffnung 1 der Apertur A2 fällt. Der Umlenkspiegel reflektiert den Strahl auf das Interferometer FP2. Der transmittierte Strahl wird von dem Prisma Pr1 parallel zum einlaufenden Strahl zurückreflektiert und durchläuft die Interferometer FP2 und FP1 erneut. Zur Unterdrückung divergierender Anteile im Strahl, wird der Strahl mit der Linse L1 auf ein Katzenauge fokussiert. Dieses besteht aus dem Spiegel Sp4, vor dem sich ein Pinhole befindet. Das reflektierte wird erneut durch die Linse

2 Experimentelle Methoden

L1 parallelisiert und durchläuft die Interferometer FP1 und FP2 diesmal über die Öffnung 3 der Apertur A2 erneut. Nach der Transmission des zweiten Interferometers lenkt der Spiegel Sp5 den Strahl auf das Prisma Pr2. Das Prisma Pr2 zerlegt das Licht in seine Bestandteile. Die Anordnung des Prismas mit der nachfolgenden Blende A3 wirkt als Bandfilter. Mit diesem lassen sich auch Transmissionen der Ordnung 20 und größer unterdrücken [85, 175]. Auf einen zusätzlichen Bandfilter, wie er zur Untersuchung breitbandiger Spektren erforderlich ist [221], wird hier verzichtet. Schließlich wird der Strahl auf das Ausgangspinhole P2 fokussiert, hin dem sich der Photonen-Detektor befindet.

Während des Durchlaufs des Lichtstrahls im Interferometer werden die Interferometer FP1 und FP2 jeweils dreimal transmittiert. Die gesamte transmittierte Lichtintensität des Tandem Fabry-Perot-Interferometers ergibt sich aus Airy-Funktionen für FP1 und FP2

$$I(\nu) = I_0 \frac{1}{\left[1 + \frac{4\mathcal{F}^2}{\pi^2} \sin^2\left(\frac{\pi\nu}{\delta\nu}\right)\right]^3} \frac{1}{\left[1 + \frac{4\mathcal{F}^2}{\pi^2} \sin^2\left(\frac{0.95\pi\nu}{\delta\nu}\right)\right]^3} . \quad (2.15)$$

Hierin ist $\delta\nu = c/(2L_1)$ der freie Spektralbereich mit der Lichtgeschwindigkeit c . Die Frequenzverschiebung werden mit

$$\nu = -\frac{2z}{\lambda} \frac{n - n_0}{1024} \delta\nu \quad (2.16)$$

berechnet. Hierin ist z die Scanamplitude, n die Kanalnummer und n_0 die Kanalnummer der zentralen Linie.

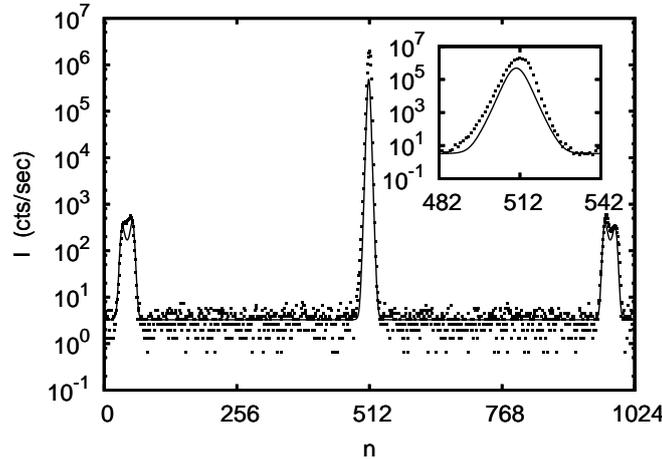


Abbildung 2.7: Transmittierte Intensität I des Tandem-Fabry-Perot Interferometers in Abhängigkeit von der Kanalnummer n aufgenommen bei einem Spiegelabstand von 7.5 mm (freier Spektralbereich 20 GHz) und einer Lichtwellenlänge von 532.2 nm. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung des Transmissionsfunktion (Gl. 2.15) unter Berücksichtigung der Dunkelzählrate. Eingefügtes Bild: Zentraler Ausschnitt der Transmission.

Die Abbildung 2.7 zeigt die experimentell bestimmte transmittierte Intensität des Tandem-Fabry-Perot -Interferometers, welche bei einem freien Spektralbereich von $\delta\nu = 20$ GHz (Spiegelabstand 7.5 mm) aufgenommen wurde. Die elastische Linie

ist die nullte Transmissionsordnung des Tandem-Fabry-Perot-Interferometers und befindet sich in der Mitte des Spektrums. In dieser Position wird das Licht von beiden Etalons zugleich transmittiert. Zwischen den Kanalnummern 20 bis 60 und 960 bis 1000 tritt jeweils die erste Ordnung der Transmission des Interferometers auf. Aufgrund der unterschiedlichen Transmission der Etalons FP1 und FP2 besteht diese Transmissionsordnung aus zwei Peaks. Die Intensität dieser ‘‘Geister’’ ist wesentlich geringer als die zentrale Linie. Die Intensität der zentrale Linie beträgt etwa $2 \cdot 10^6$ Ereignisse pro Sekunde. Die Intensität der Geister ist mit $6 \cdot 10^2$ Ereignissen pro Sekunde um etwa fünf Größenordnungen kleiner. Hierdurch unterscheidet sich das Tandem-Interferometer von einfacher konstruierten Interferometern, die lediglich ein Fabry-Perot-Etalon enthalten. Bei letzteren ist die Transmission für alle Ordnungen identisch.

Zwischen der zentralen Linie und der den Geistern ist die gemessene Intensität von der Dunkelzählrate bestimmt. Die Dunkelzählrate ergibt sich aus dem Rauschen des Detektors und zu einem geringen Teil auch aus dem diffus gestreutem Licht innerhalb des Interferometers. Die Dunkelzählrate beträgt etwa 3.25 ± 0.06 Ereignisse pro Sekunde. Aus der Anpassung der Summe aus der transmittierten Intensität (Gl. 2.15) und der Dunkelzählrate an die gemessene Intensität ergibt sich unter Berücksichtigung von (Gl. 2.16) die Kanalnummer des zentralen Maximums $n_0 = 510.6 \pm 0.3$, die Finesse $\mathcal{F} = 32.1 \pm 2.8$ und die Amplitude $z = 600.4 \pm 0.5$ nm. Der Wert des gemessenen Amplitude unterscheidet sich im Rahmen des experimentellen Fehlers nicht von der nominellen Amplitude $z = 600$ nm. Zur Datenauswertung wird in dieser Arbeit deshalb immer der nominelle Wert herangezogen.

In der Abbildung 2.7 fällt auf, dass die angepasste Intensität (Gl. 2.15) kleiner als die gemessene ist. Die Ursache hierin liegt in der Asymmetrie der zentralen Linie. Diese ist in Richtung kleinerer Kanalnummern (größeren Frequenzen) verzerrt. Dieses Artefakt tritt vor allem bei kleinen Spiegelabständen auf, und verschwindet wenn größere Spiegelabstände gewählt werden [230]. Aufgrund der Asymmetrie kann die Position der zentralen Linie nicht aus der Anpassung der transmittierten Intensität bestimmt werden.

In der Nähe der zentralen Linie lässt sich die transmittierte Intensität (Gl. 2.15) durch Produkte aus Lorentz-Funktionen approximieren:

$$I(\nu) = I_0 \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)^2\right]^3} \frac{1}{\left[1 + 0.95^2 \cdot \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)^2\right]^3}. \quad (2.17)$$

Die halbe Linienbreite (HWHM) $\Delta\nu = \frac{\delta\nu}{2\mathcal{F}}$ ist von dem freien Spektralbereich $\delta\nu$ und der Finesse \mathcal{F} abhängig. Aus der bisherigen Charakterisierung des Instruments ergibt sich eine halbe Linienbreite von $\Delta\nu = 0.31$ GHz. Diese instrumentelle Linienbreite ist nur geringfügig kleiner als die Linienbreite der Wasserlinie (0.54 GHz bei Raumtemperatur) [71]. Um die Brillouin-Linienbreiten von Wasser und schwach konzentrierten Polymerlösungen zu untersuchen, muss die instrumentelle Auflösung des Interferometers bei der Anpassung der Streumodellen berücksichtigt werden. Als Auflösungsfunktion wird die normierte zentrale Linie des Spektrums $R(\omega)$ her-

2 Experimentelle Methoden

angezogen. Die an die Daten anzupassende Funktion $I(\omega)$ ist durch die Faltung des Modells $I_{Modell}(\omega)$ mit der Auflösung $R(\omega)$ bestimmt:

$$I(\omega) = \sum_{\text{zentrale Frequenzen } \omega_i} R(\omega_i) I_{Modell}(\omega - \omega_i). \quad (2.18)$$

2.3 Proben

In dieser Arbeit wird ein kommerziell erhältliches Poly(N-isopropylacrylamid)-Präparat (PNIPAM) von Sigma-Aldrich zur Untersuchung eingesetzt. Dieses Homopolymer besitzt ein Molekulargewicht (M_W) zwischen 20000 und 25000 g/mol [192] und besteht damit aus etwa 200 Monomeren. Die Dichte von PNIPAM beträgt bei Raumtemperatur etwa 1.12 g/cm³ [100]. PNIPAM besitzt eine Glasübergangstemperatur von 140 °C [58].

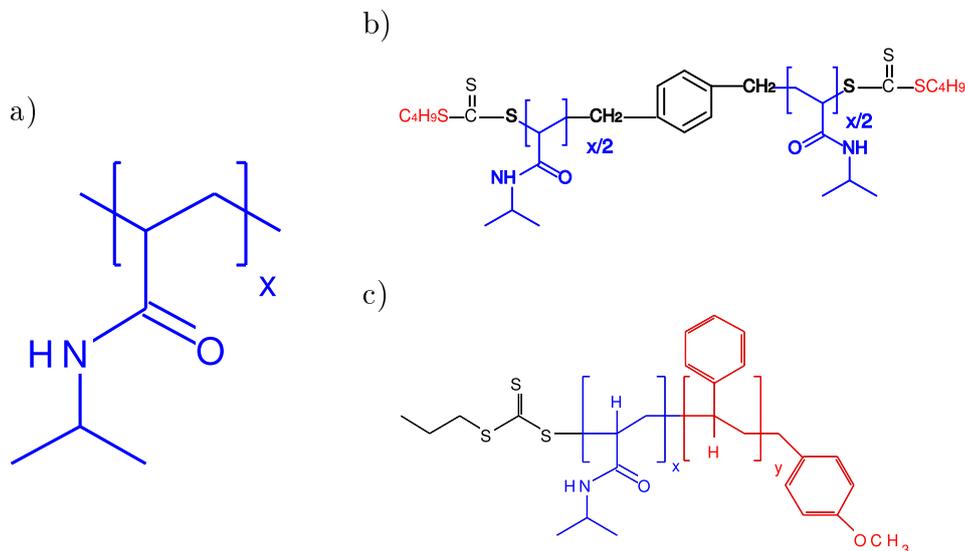


Abbildung 2.8: Strukturformel: a) Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM). b) nbc-PNIPAM mit n-Butyltriocarbonat als Endgruppen ($x = 172$) nach [216]. c) Diblock-Copolymer Poly(N-isopropylacrylamid)-block-Polystyrol. Anzahl der PNIPAM-Blöcke $x = 159$, Anzahl der PS-Blöcke $y = 48$ nach [212].

PNIPAM bilden in einer wässrigen Umgebung ein thermoresponsives Polymer. Bei einem thermoresponsiven Polymer hängt die Löslichkeit von der Temperatur ab. Sobald eine kritische Temperatur überschritten wird dehydriert das Polymer und setzt zuvor gebundenes Wasser frei. Hierdurch separieren die beiden Phasen. Einen solchen Phasenübergang wird als Hochtemperaturremischung bezeichnet und wird durch die untere kritische Lösungstemperatur LCST (Lower-Critical-Solution-Temperatur) charakterisiert. Je nach der Mikrostruktur des PNIPAM liegt in dem Temperatur Bereich von 32 – 35°C [178]. Das thermoresponsive Verhalten von PNIPAM ist durch seine chemische Struktur (Abbildung 2.8a) bestimmt. Wassermoleküle binden reversible an die Amidgruppe (-CO-NH) der Polymerkette. Hierbei müssen sie sich um die hydrophobe Isopropylgruppe (-C₃H₇) orientieren um die Kä-

figstruktur des Wassers aufrecht zu erhalten [178, 194].

Die Abbildung 2.8b zeigt die chemische Struktur eines PNIPAM-Moleküls (nbc-PNIPAM), welches an beiden Kettenenden mit jeweils einer hydrophoben n-Butyltriacarbonat-Gruppe terminiert ist. Das Polymer besteht aus zwei spiegelsymmetrisch aufgebauten PNIPAM-Ketten mit jeweils etwa 86 Monomeren. Diese sind über einen Styrolblock miteinander verbunden, und an beiden Kettenenden mit einer n-Butyltriacarbonat-Gruppe terminiert. Das Molekulargewicht M_N liegt zwischen 39 und 42.5 g/mol [216]. Diese Polymer wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Laschewsky (Universität Potsdam) mithilfe der RAFT-Synthese hergestellt.

Neben dem nbc-PNIPAM wird in dieser Arbeit das Diblock-Copolymer P(S-b-NIPAM) aus der Arbeitsgruppe von Prof. A. Laschewsky (Universität Potsdam) untersucht. Seine chemische Struktur ist in der Abbildung 2.8c dargestellt. Das Polymer besteht einem hydrophoben Polystryol-Block mit etwa 50 Monomeren und dem thermoresponsiven PNIPAM-Block mit etwa 160 Monomeren.

2 Experimentelle Methoden

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

3.1 Einleitung

Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) ist einer der bekanntesten Vertreter von thermoresponsiven Polymeren in einer wässrigen Umgebung. Thermoresponsive Polymersysteme zeichnen sich dadurch aus, dass sie ihre Kettenkonformation erheblich ändern, sobald die sogenannte Lower-Critical-Solution-Temperature (LCST) über- bzw. unterschritten wird. Für PNIPAM liegt die LCST bei etwa 32 °C [178]. Unterhalb der LCST ist das Polymer hydrophil und bindet Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an seine Amidgruppe. Da sich jedoch die Wassermoleküle um die hydrophobe unpolare Isopropylgruppe arrangieren müssen, wird die Möglichkeit der Wassermoleküle Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Wassermolekülen aufzubauen eingeschränkt. Dieser Einschränkung resultiert in einer Abnahme der Entropie und ist Ursache für den hydrophoben Effekt [178]. Mit steigender Temperatur nimmt der entropische Beitrag zur freien Energie zu. Oberhalb der LCST dominiert der entropische Beitrag schließlich den enthalpischen Beitrag der Wasserstoffbrückenbindung. Das Polymer erhält einen hydrophoben Charakter. Als Konsequenz werden Bindungen zwischen Polymer und Wassermolekülen gelöst [178]. Im Falle einer verdünnten Polymerlösung kollabieren die Polymerkette zu einem relativ dicht gepackten Knäuel [226–229].

Die Ausdehnung, die eine Polymerkette in einem Lösungsmittel einnimmt, ist durch den Gyrationradius R_G bestimmt. Dieser hängt von der Anzahl der Monomere N , der Länge der Monomere (Kuhn'sche Länge) a_{Kuhn} und dem sogenannten Flory-Exponenten ν_{Flory} ab [51, 197]:

$$R_G = a_{Kuhn} N^{\nu_{Flory}}. \quad (3.1)$$

In einem idealen Lösungsmittel besteht keine Wechselwirkung zwischen den Segmenten einer Polymerkette. Die räumliche Verteilung der Polymersegmente ist gaussförmig, woraus sich ein Flory-Exponent von 1/2 ergibt. In einem guten Lösungsmittel ist die effektive Wechselwirkung zwischen den Segmenten der Polymerkette repulsiv. Diese sogenannte Volumenausschlusswechselwirkung führt zu einer Quellung der Polymerkette. Die Quellung wird durch einen Flory-Exponenten von 3/5 charakterisiert [51, 197]. Befindet sich die Polymerkette in einem schlechten Lösungsmittel, so ist diese mehr oder minder stark kollabiert. Für eine vollständig kollabierete Polymerkette ergibt sich ein Flory-Exponent von 1/3.

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

Die Qualität des Lösungsmittels beeinflusst neben der Ausdehnung der Polymerkette auch die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ zwischen den Segmenten. In einem idealen Lösungsmittel und einer Schmelze ist die Paarkorrelationsfunktion proportional zu r^{-1} und in einem guten Lösungsmittel proportional zu $r^{-4/3}$. Dies bedeutet, dass die Korrelation zwischen den Polymersegmenten langreichweitiger ist als in einem idealen Lösungsmittel.

In einer verdünnten Lösung befinden sich nur einzelne PNIPAM-Ketten. Messungen des hydrodynamischen Radius mit der statischen Lichtstreuung und des Gyrationradius mit der dynamischen Lichtstreuung zeigen einen sprunghaften nahezu diskontinuierlichen Volumen-Phasenübergang nach dem Überschreiten der LCST [226–229]. Der scharfe Volumen-Phasenübergang lässt sich nach dem Konzept der kooperativen Hydratation bzw. Dehydratation erklären [156, 201]. Die kooperative Hydratation wird durch die hydrophobe Isopropylgruppe in der Polymerkette hervorgerufen. Einem Wassermolekül wird der Zugang zu der hydrophilen Amidgruppe vereinfacht, wenn ein anderes Wassermolekül die Isopropylgruppe entsprechend verschoben hat. Auf diese Weise sind die an die PNIPAM-Kette gebundenen Wassermoleküle positiv korreliert. Die an die Polymerkette gebundenen Wassermoleküle ordnen sich wie in einer Perlenkette an. Die Konsequenz dieser Anordnung ist, dass die PNIPAM-Kette bei Erwärmung als ganzes dehydriert und zu einem scharfen Kollaps der gesamten Kette führt. [156, 201].

Bei einem Kollaps von einzelnen Polymerketten in einer verdünnten Lösung ändert sich der osmotische Druck Π_{os} von einer entropiedominierten repulsiven Wechselwirkung zwischen den Monomeren zu einer attraktiven Wechselwirkung. Für geringe Polymerkonzentrationen c_P ist der Übergang zwischen den beiden Regimen durch das Verschwinden des zweiten Virialkoeffizienten A_2 bestimmt. Nach dem Zimm-Diagramm ist der zweite Virialkoeffizient mit dem “osmotischen Modul” $(\partial\Pi_{os}/\partial c_P)_T$ und der und der Streuintensität

$$\frac{1}{S(0)} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Pi_{os}}{\partial c_P} \right)_T = \frac{1}{M_W} + 2A_2 c_P \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{1 + R_G^2 q^2}{M_W} + 2A_2 c_P \quad (3.3)$$

verbunden [197, 227].

In halbverdünnten und konzentrierten Polymerlösungen überlappen sich die Polymerketten miteinander. Die Überlappung findet statt, sobald die Volumenfraktion der Polymer größer als die kritische Überlappvolumenfraktion

$$\Phi^* = N^{1-3\nu} \quad (3.4)$$

ist, welche von der Anzahl der Monomere N und dem Flory-Exponenten abhängt [51]. Die Überlappung der Polymerketten miteinander führt dazu, dass die langreichweitige Volumenausschlusswechselwirkung zwischen den Monomeren einer Polymerkette durch Monomere anderer Ketten abgeschirmt wird. Die Paarkorrelation

zwischen den Monomeren zweier verschiedenen Polymerketten für größere Abstände als die Korrelationslänge ξ ist durch den Ornstein-Zernike Ausdruck

$$g(r) \propto \frac{\exp(-r/\xi)}{r} \quad (3.5)$$

bestimmt [15, 51, 197]. Die Streufunktion $S(q)$ ist mit der Paarkorrelation $g(r)$ über die Fouriertransformation

$$S(q) = \int_0^\infty 4\pi r^2 g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \propto \frac{\xi^2}{1 + \xi^2 q^2} \quad (3.6)$$

verbunden.

In einer halbverdünnten PNIPAM-Wasserlösung divergiert die Korrelationslänge bei der Annäherung an die LCST [188]. Neben der Korrelationslänge divergiert auch die räumliche Fluktuation der Polymerkonzentration in der Nähe der Phasenseparation. Die Divergenz dieser Größen unterliegt Potenzgesetzen, die durch kritische Exponenten charakterisiert sind. Im allgemeinen gehört jeder Phasenübergang zu einer Universalitätsklasse, die durch einen einheitlichen Satz an kritischen Exponenten bestimmt ist. Die Universalitätsklasse ist vor allem durch die Symmetrie und Dimension des Ordnungsparameters und die Symmetrie der Wechselwirkung, jedoch nicht durch die Reichweite oder der Form der Wechselwirkung, festgelegt [38].

Der Volumen-Phasenübergang der Polymerlösung bzw. des Gels wird durch das Verschwinden des osmotischen Moduls bzw. gleichbedeutend mit der Divergenz der isothermen Kompressibilität ausgelöst. Fragen nach der Kontinuität bzw. der Diskontinuität des Phasenübergangs sind mit der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Moduls bzw. der isothermen Kompressibilität verbunden. Die isotherme Kompressibilität ist vor allem durch die thermischen Fluktuationen der Polymerkonzentration bestimmt. Im einfachsten Falle sind die Fluktuationen des Ordnungsparameters mit den Fluktuationen der Polymerkonzentration identisch. Nach dieser Vorstellung ergibt sich nach den meisten Modellen (Molekularfeld-Näherung und Ising-Modell) eine kontinuierlicher Phasenübergang. Da jedoch die Korrelationslänge in der Nähe des Phasenübergangs divergiert, spielt das Volumen, in dem die Korrelation zwischen den Polymeren nicht vollständig abgeschirmt wird eine zunehmend bedeutsame Rolle. Dieser Bereich ist vor allen durch die Korrelation zwischen den Monomeren einer einzelnen Polymerkette bestimmt. Da die Korrelationslänge auch von der Polymerkonzentration nach $\xi \propto c_p^{-3/4}$ abhängt [51, 197], ist ein Einfluss des Volumenausschlusswechselwirkung bei nicht zu hohen Konzentrationen zu erwarten. Tatsächlich wurde der Übergang von einer Ornstein-Zernike-Streuung zu einer $q^{-5/3}$ -Streuung für Polystyrol-Zyklohexan-Lösungen nachgewiesen [42, 63, 64]. Aufgrund der Divergenz der Korrelationslänge nimmt möglicherweise die Bedeutung der Paarkorrelation zwischen den Monomeren einer Polymerkette in der Nähe des Phasenübergangs zu. Die Paarkorrelationsfunktion und der Gyrationradius sind über den Flory-Exponenten miteinander verknüpft. In der Nähe des Phasenübergangs divergiert die Korrelationslänge und gegenläufig hierzu nimmt der Gyrationradius ab. Möglicherweise beeinflussen beide Tendenzen das Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes, welches im Falle von PNIPAM-Lösungen zu nichtklassischen

kritischen Exponenten führt [188].

Um diesen Zusammenhang zu untersuchen werden in diesem Kapitel Neutronenkleinwinkelstreuungen an einer 13 gew.%igen PNIPAM-Wasserlösung vorgestellt. Die temperaturabhängigen und die zeitaufgelösten Messungen nach einem tiefen Temperatursprung in das Zweiphasengebiet werden sowohl mit dem konventionellen Ornstein-Zernike-Ansatz als auch mit einem erweiterten Ansatz ausgewertet. Bei der zeitaufgelösten Messung steht vor allem die Entstehung und Reifung von phasenseparierten Domänen im Mittelpunkt der Betrachtung.

3.2 Präparation und experimentelles Vorgehen

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens von Poly(N-isopropylacrylamid) wurde ein kommerzielles Homopolymer von Sigma-Aldrich verwendet. Dieses Polymer besitzt ein Molekulargewicht von 25000 g/mol [192]. Die Dichte des Polymers ist 1.12 g/cm³ [100]. Das Polymer besteht aus etwa 200 Monomeren. Für die Neutronenkleinwinkelstreuung werden 0.173 g in 1 ml D₂O (Sigma-Aldrich) mit einer Reinheit von 99.95 % gelöst. Der Polymeranteil der Lösung ist 13.3 wt% bzw. 13.4 vol%. Der Streulängendichtenunterschied des Polymers gegenüber dem Lösungsmittel berechnet sich nach [181] zu $\Delta\rho_{SLD} = -5.5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Nach (Gl. 3.4) ist die Überlappvolumenfraktion 1.4 vol% in einem guten Lösungsmittel und 7.1 vol% in einem Theta-Lösungsmittel. Die Lösung wurde fünf Tage vor der Messung in einer flachen Quartzglasküvette von Hellma angesetzt und in einem Kühlschrank gelagert. Das Probenvolumen der Küvette hat eine Dicke von 2 mm und eine Breite von 20 mm.

3.3 Kritisches Verhalten unterhalb der LCST

3.3.1 Reines spinodales Entmischungsmodell

Zur Untersuchung der Phasenseparation zwischen PNIPAM und D₂O wurde ein temperaturabhängiges Neutronenkleinwinkelstreuexperiment durchgeführt. Die Messung umfasst 21 Temperaturen zwischen 15.6 und 43.7 °C. Die Streuintensitäten dieser Messreihe sind in der Abbildung 3.1a dargestellt. Die Kurven ergeben sich nach dem Zusammenfügen der Messkurven, die aus Messungen bei einem Proben-zu-Detektorabstand von 1.74 und 7.74 m gewonnen wurden. Insgesamt wird der Streuvektorbereich von 0.07 bis 1.5 nm⁻¹ abgedeckt. Neutronenstreuungen, die deutlich unterhalb der Phasenübergangstemperatur von 15.6 bis 25.0 °C liegen, lassen sich durch zwei wesentliche Merkmale beschreiben. Für Streuvektoren unterhalb von 0.4 nm⁻¹ werden die Streukurven durch ein Plateau beschrieben. Für größere Streuvektoren fallen die Intensitäten um etwa eine halbe Größenordnung ab. In diesem Temperaturbereich lassen sich die experimentellen Daten gut durch ein Ornstein-Zernike Verhalten mit einem inkohärenten Hintergrund beschreiben:

$$I(q) = \frac{I_{OZ}}{1 + \xi^2 q^2} + I_{ink} \quad (3.7)$$

Aus der Anpassung der Ornstein-Zernike Streufunktion ergibt sich die Ornstein-Zernike Korrelationslänge ξ und die Intensität der Vorwärtsstreuung I_{OZ} . In dem

3.3 Kritisches Verhalten unterhalb der LCST

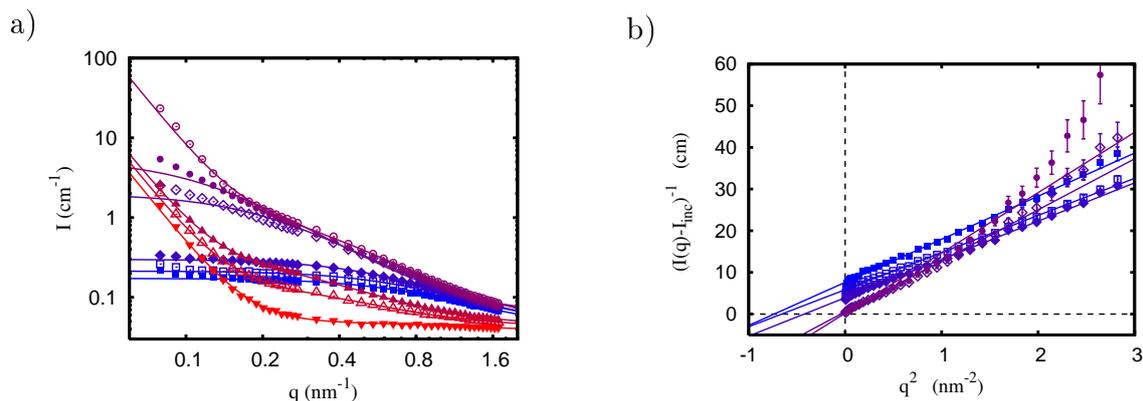


Abbildung 3.1: a) Neutronenkleinwinkelstreudaten in doppeltlogarithmischer Darstellung für verschiedene Temperaturen: 15.6 °C (geschlossenes Quadrat), 20.3 °C (offenes Quadrat), 25.0 °C (geschlossene Raute), 32.5 °C (offene Raute), 32.9 °C (geschlossener Kreis), 33.4 °C (offener Kreis), 35.5 °C (geschlossenes Dreieck), 36.2 °C (offenes Dreieck), 43.7 °C (geschlossenes Dreieck nach unten geöffnet). Durch gezogene Linien sind Anpassungen des Modells an die Daten (siehe Text). b) Ornstein-Zernike Darstellung der Kurven von 15.6 °C bis 32.0 °C. Symbole wie in a).

genannten Temperaturbereich lassen sich die Neutronenstreudaten der Lösung vollständig in dem gesamten hier zugänglichen Streuvektorbereich durch diese beiden Parameter charakterisieren. Diese Situation ändert sich mit zunehmender Temperatur. Knapp unterhalb der Phasenübergangstemperatur (hier repräsentativ 32.5 °C und 32.9 °C) nehmen die Streuintensitäten für kleine Streuvektoren bereits bei kleinen Temperaturänderungen dramatisch zu. Dieses Verhalten lässt sich über weite Streuvektorbereiche weiterhin mit Hilfe eines Ornstein-Zernike Ansatzes beschreiben. Jedoch fallen bei kleinen Streuvektoren bereits Abweichungen zwischen den experimentellen Daten und der Anpassung des Modells auf. Diese Abweichungen zeigen sich in einer Zunahme der Vorwärtsstreuung, die nicht vollständig durch den Ornstein-Zernike Ansatz erfasst wird. Unmittelbar nach dem Überschreiten der Phasenübergangstemperatur werden die Streukurven von einer intensiven Vorwärtsstreuung bei kleinen Streuvektoren dominiert (33.4 °C). Diese zusätzliche Vorwärtsstreuung wird durch das Porod-Gesetz mit einer charakteristischen q^{-4} -Abhängigkeit beschrieben [116, 195]. Die entsprechende Erweiterung zur Gleichung (3.7) lautet

$$I(q) = \frac{I_{OZ}}{1 + \xi^2 q^2} + \frac{K_{Porod}}{q^4} + I_{ink}. \quad (3.8)$$

Dies weist auf die Entstehung von Phasengrenzflächen, die aufgrund der Phasenseparation von PNIPAM und Wasser entstehen, hin. Die Übereinstimmung der experimentellen Daten und der Anpassung des erweiterten Streumodells demonstrieren die Streukurven bei 35.5, 36.2, und 43.7 °C in der Abbildung 3.1a. Die in den Streudaten Abnahme der Streuintensitäten unterliegt einem Nichtgleichgewichtsprozess.

Um das Phasenseparationsverhalten der Streukurven deutlicher hervorzuheben, sind die Neutronenstreudaten unterhalb der Phasentemperatur in der Abbildung 3.1b als Ornstein-Zernike Darstellung ($1/\Delta I$ gegen q^2) präsentiert. Hierzu wurde der inkohärente Untergrund I_{ink} , der sich aus der Anpassung des Modells ergibt, von den

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

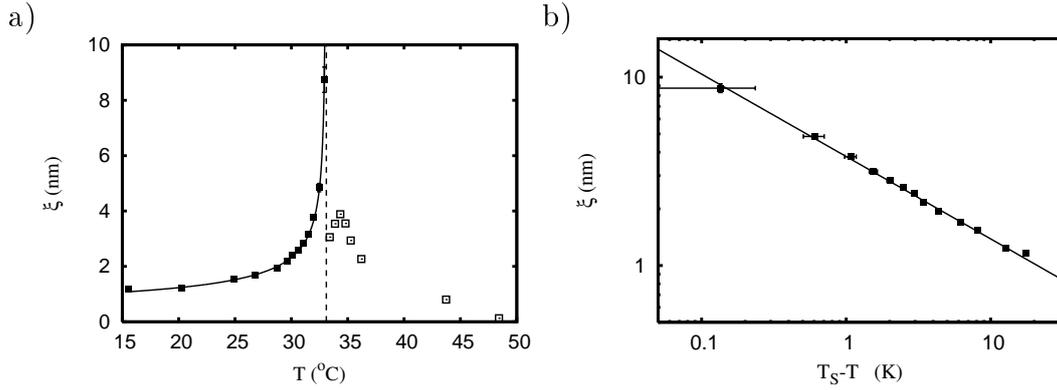


Abbildung 3.2: a) Ornstein-Zernike Korrelationslängen ξ in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die vertikale Linie markiert die spinodale Entmischungstemperatur T_S . Geschlossene Symbole kennzeichnen Daten unterhalb, offene Symbole Daten oberhalb der Entmischungstemperatur. Die Anpassung eines Potenzgesetzes an die Daten unterhalb der Entmischungstemperatur ist durch die durchgezogene Linie dargestellt. b) Doppelloarithmische Darstellung der Ornstein-Zernike Korrelationslänge in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz unterhalb des Entmischungspunkts.

Streuprofilen $I(q)$ subtrahiert. Für Temperaturen deutlich unterhalb der Phasentrennung folgen die resultierenden Kurven in der Ornstein-Zernike Darstellung geraden Linien. Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinate sind mit der Ornstein-Zernike Streuintensität via $1/I_{OZ}$ verbunden. Aus den Schnittpunkten der Geraden mit der Abszisse ergeben sich die Korrelationslängen nach ξ^2/I_{OZ} . Bei Temperaturen knapp unterhalb der Phasentrennung weisen die Daten in der Ornstein-Zernike Darstellung für große Streuvektoren deutliche Abweichungen von einer Geraden auf. Dies ist, wie bereits oben ausgeführt wurde, auf die Entstehung von Grenzflächen zwischen polymer- und wasserreichen Phasen gebieten zurückzuführen.

In der Abbildung 3.2a ist die Korrelationslänge ξ , die sich aus der Anpassung des Ornstein-Zernike-Modells an die Messkurven aus ergeben, in Abhängigkeit von der Temperatur T dargestellt. Von niedrigen Temperaturen ausgehend nimmt die Korrelationslänge mit zunehmender Temperatur zu und divergiert an der spinodalen Entmischungstemperatur $T_s = (33.1 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. Diese Entmischungstemperatur ist mit der Lower Critical Solution Temperature identisch. Unterhalb der Phasentrennung wird die Abhängigkeit der Korrelationslänge von der Temperatur erfolgreich durch ein Potenzgesetz

$$\xi \propto (T_S - T)^{-\nu} \quad (3.9)$$

beschrieben. Noch deutlicher wird das Potenzverhalten in der Abbildung 3.2b demonstriert. Aus der freien Anpassung des Potenzgesetzes (Gleichung 3.9) ergibt der kritische Exponent von $\nu = 0.44 \pm 0.01$. Oberhalb der Phasentrennung nehmen die Korrelationslängen wieder endliche Werte an. Die Entwicklung der Korrelationslänge unterliegt einem Nichtgleichgewichtsprozess.

Die Abbildung 3.3a zeigt die Ornstein-Zernike Streuintensität I_{OZ} in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Temperaturverlauf von I_{OZ} ist ebenfalls durch eine divergente Singularität unterhalb der spinodalen Entmischungstemperatur gekennzeichnet. In diesem Temperaturbereich wird die Temperaturabhängigkeit der

3.3 Kritisches Verhalten unterhalb der LCST

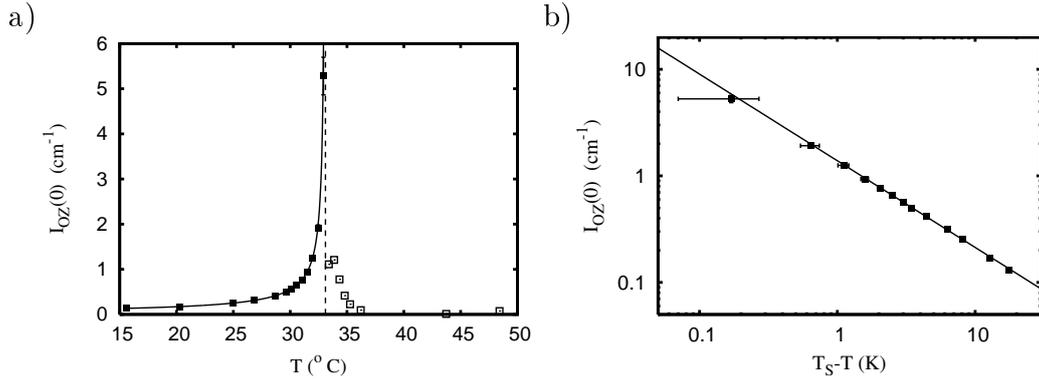


Abbildung 3.3: a) Ornstein-Zernike Intensitäten I_{OZ} in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die vertikale Linie markiert die spinodale Entmischungstemperatur T_S . Geschlossene Symbole kennzeichnen Daten unterhalb, offene Symbole Daten oberhalb der Entmischungstemperatur. Die Anpassung eines Potenzgesetzes an die Daten unterhalb der Entmischungstemperatur ist durch die durchgezogene Linie dargestellt. b) Doppellogarithmische Darstellung der Ornstein-Zernike Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz unterhalb des Entmischungspunkts.

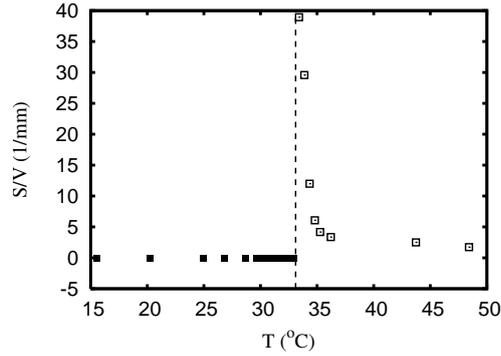


Abbildung 3.4: Volumenspezifische Oberfläche S/V in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die vertikale Linie markiert die spinodale Entmischungstemperatur. Unterhalb des Entmischungspunktes sind die Daten durch geschlossene Symbole und oberhalb durch offene Symbole dargestellt.

Ornstein-Zernike Intensität erfolgreich durch ein Potenzgesetz

$$I_{OZ} \propto (T_S - T)^{-\gamma} \quad (3.10)$$

beschrieben. Aus der Anpassung dieses Potenzgesetzes an die Daten ergibt sich ein Suszeptibilitätsexponent von $\gamma = 0.81 \pm 0.01$. Das Potenzverhalten der Ornstein-Zernike Intensität ist in der Abbildung 3.3b deutlich hervorgehoben.

Oberhalb der Entmischungstemperatur separiert die Lösung polymer- und wasserhaltige Domänen. Streuungen an glatten Grenzflächen führen zu einer intensiven Vorwärtsstreuung, die durch das Porod-Gesetz beschrieben wird. Die Amplitude der Porod-Streuung K_{Porod} ist für glatte Oberflächen proportional zur volumenspezifischen Oberfläche S/V [195]:

$$\frac{S}{V} = \frac{K_{Porod}}{2\pi(\Delta\rho)^2}. \quad (3.11)$$

Die Temperaturabhängigkeit der volumenspezifischen Oberfläche S/V ist in der Abbildung 3.4 wiedergegeben. Unterhalb der Phasenentmischung, die durch eine vertikale Linie gekennzeichnet ist, besteht die Lösung aus einer homogenen Phase, die keine Grenzflächen enthält. Direkt am kritischen Punkt entmischt das System auf kleiner Längenskala, daher ist die volumenspezifische Oberfläche zunächst sehr hoch. Nachfolgend vergrößern die Phasengebiete, wodurch die volumenspezifische Oberfläche abnimmt. Dieser Prozess unterliegt einer langsamen Kinetik.

3.3.2 Erweitertes Entmischungsmodell

In der bisherigen Auswertung wurden die Neutronenstreudaten nach Merkmalen untersucht, die durch thermische Fluktuationen und Streuung an scharf definierten Domänengrenzflächen entstehen. Ein Vergleich des Modellansatzes (Gl. 3.8) mit den experimentellen Daten zeigt, dass die Vorwärtsstreuung direkt in der Nähe des Phasenübergangs unzureichend wiedergegeben wird der Abbildung 3.1a. Insbesondere ist die gemessene Vorwärtsstreuintensität größer als die des Streumodells. Ein Grund hierfür ist, dass Einflüsse der ausgeschlossenen Volumenwechselwirkung in dem Modell nicht berücksichtigt wurden. Das ausgeschlossene Volumen der Polymerkette führt dazu, dass diese, bezogen auf eine ideale Polymerkette, gequollen ist. Innerhalb einer halbverdünnten Polymerlösung ist die Wechselwirkung durch das ausgeschlossene Volumen für Abstände, die größer sind als die Korrelationslängen, abgeschirmt. Die Korrelationsfunktion zwischen den Monomeren der Polymerlösung wird durch eine Yukawa-Funktion beschrieben, deren Fouriertransformierte zu dem Ornstein-Zernike Ausdruck führt. Für Abstände jedoch, die wesentlich kleiner sind als die Korrelationslänge, ist die Korrelation zwischen den Monomeren in einem guten Lösungsmittel durch die Korrelation der Einzelkette dominiert [51]:

$$g(r) \approx \frac{1}{a^{5/3}r^{4/3}} \quad \text{für } r < \xi \quad (3.12)$$

Hier ist a die Segmentlänge. Mithilfe von Skalenargumenten ergibt sich, dass die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion für hinreichend große Impulsüberträge durch

$$\tilde{g}(q) \approx \frac{1}{(aq)^{5/3}} \quad \text{für } qR_G > 1 \quad (3.13)$$

bestimmt ist [51]. In einem idealen Lösungsmittel fällt die Paarkorrelation jedoch reziprok zum Abstand ab. In diesem Fall ergibt sich statt Gleichung (Gl. 3.13) [51]:

$$\tilde{g}(q) \approx \frac{12}{(aq)^2} \quad \text{für } qR_G \gg 1. \quad (3.14)$$

Die bisherige Auswertung der Neutronenstreudaten hat gezeigt, dass die Korrelationslänge während der Annäherung an die Phasenübergangstemperatur divergiert. Mit der Divergenz der Korrelationslänge gewinnt der Beitrag des ausgeschlossenen Volumens an Bedeutung. Zum anderen ist die Entmischung von Polymer und Wasser dadurch bestimmt, dass Wasser seinen Charakter von einem guten zu einem schlechten Lösungsmittel ändert. Während diese Übergangs muss sich das Streugesetz von

3.3 Kritisches Verhalten unterhalb der LCST

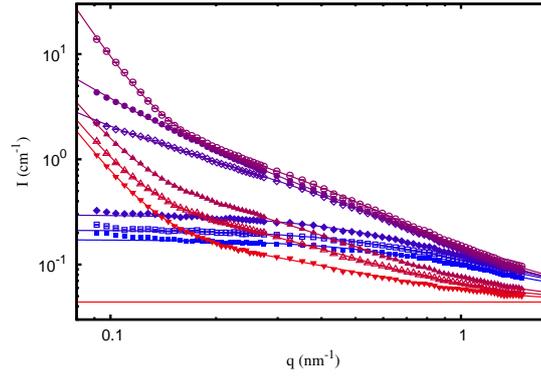


Abbildung 3.5: Neutronenkleinwinkelstreudaten in doppeltlogarithmischer Darstellung für verschiedene Temperaturen: 15.6 °C (geschlossenes Quadrat), 20.3 °C (offenes Quadrat), 25.0 °C (geschlossene Raute), 32.5 °C (offene Raute), 32.9 °C (geschlossener Kreis), 33.4 °C (offener Kreis), 34.8 °C (geschlossenes Dreieck), 35.3 °C (offenes Dreieck), 36.2 °C (geschlossenes Dreieck nach unten geöffnet). Durch gezogene Kurven sind Anpassungen der Daten an das erweiterte Modell (3.16). Die horizontale Linie stellt den inkohärenten Untergrund dar.

Gleichung (3.13) in Gleichung (3.14) ändern. Mithilfe des Flory Exponenten ν_{Flory} lassen sich diese beiden Streugesetze zu

$$\tilde{g}(q) \propto \frac{1}{q^{1/\nu_{Flory}}} \quad (3.15)$$

verallgemeinern.

Weiterhin wurde in der bisherigen Auswertung der Daten davon ausgegangen, dass die Domänen durch glatte Grenzflächen voneinander getrennt sind. Für hinreichend hohen Volumenfraktionen, die nahe an der Perkolationschwelle ($\Phi \approx 0.16$) [38] liegt, sind die Grenzflächen jedoch nicht glatt auf der Längenskala der Objektgröße. Die Domänen durchdringen vielmehr einander, wodurch ihre Grenzflächen miteinander “verwickelt” sind [77]. Die Streuung an den “verwickelten” Grenzflächen führt zu einer q^{-6} -Abhängigkeit der Vorwärtsstreuung [75, 77].

Um den Einfluss des ausgeschlossenen Volumens unterhalb der Phasenseparation und die Streuung an den “verwickelten” Grenzflächen oberhalb der Phasenseparation in der Kurvenanpassung zu berücksichtigen, wird der Porod-Term in (Gl. 3.8) durch ein allgemeineres Potenzgesetz ersetzt:

$$I(q) = \frac{I_{OZ}}{1 + \xi^2 q^2} + \frac{K_{Porod}}{q^{\gamma_{Porod}}} + I_{ink}. \quad (3.16)$$

Die Anpassung des erweiterten Streumodells (Gl. 3.16) ist in der Abbildung 3.5 dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, können die experimentellen Daten insbesondere in der Nähe des Phasenübergangs deutlich besser wiedergegeben werden.

In der Abbildung 3.6a ist die reziproke quadratische Korrelationslänge $1/\xi^2$, in Abhängigkeit von der Temperatur T dargestellt. Unterhalb von 30 °C folgt der Temperaturverlauf der Korrelationslänge in dieser Darstellung in Übereinstimmung mit

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

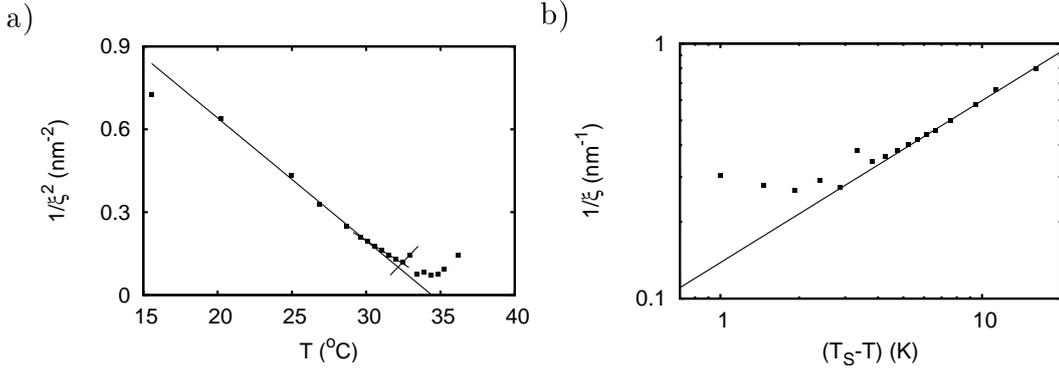


Abbildung 3.6: a) Reziproke quadratische Korrelationslänge $1/\xi^2$ in Abhängigkeit von der Temperatur T . Zwischen 20 und 30 $^{\circ}\text{C}$ ist die Molekularfeld-Näherung an die Daten angepasst. Oberhalb von 30 $^{\circ}\text{C}$ und bei 32 $^{\circ}\text{C}$ treten Abweichungen dem Molekularfeld-Verhalten auf. Die Linien in diesem Temperaturbereich heben die Verlauf der Daten hervor. Der Haken bei etwa 32 $^{\circ}\text{C}$ markiert den binodalen Übergang. b) Reziproke Korrelationslänge $1/\xi$ unterhalb der Entmischungstemperatur in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung an ein allgemeines Potenzgesetz mit einem kritischen Exponenten von $\nu = 0.64 \pm 0.10$ und der spinodalen Temperatur $T_S = (36.3 \pm 1.4) ^{\circ}\text{C}$ dar.

der Molekularfeld-Näherung einer Geraden. Aus der Extrapolation dieser Geraden ergibt sich eine Übergangstemperatur von $T_S^{MF} = (34.42 \pm 0.19) ^{\circ}\text{C}$. Oberhalb von 30 $^{\circ}\text{C}$ treten Abweichungen von dem Molekularfeld-Verhalten auf. Die Divergenz der Korrelationslänge ab dieser Temperatur ist schwächer ausgeprägt als die Vorhersage der Molekularfeld-Näherung. Bei einer freien Anpassung des Potenzgesetzes (Gl. 3.9) ergibt sich eine spinodale Temperatur von $T_S = (34.7 \pm 0.4) ^{\circ}\text{C}$ und einen kritischen Exponenten von $\nu = 0.38 \pm 0.04$. Bei etwa 32 $^{\circ}\text{C}$ tritt eine weitere Abweichung des Kurvenverlaufs auf. Dies weist darauf hin, dass die binodale Temperatur T_B überschritten wird [183]. Das System befindet sich nun im Zweiphasengebiet. Eine Analyse der Korrelationslänge im Rahmen des allgemeinen Potenzverhaltens nach (Gl. 3.9) ist in Abbildung (3.6b) wiedergegeben. Aus der Anpassung der Korrelationslängen zwischen 20 und 31 $^{\circ}\text{C}$ ergibt sich ein kritischer Exponent von $\nu = 0.64 \pm 0.10$ und eine spinodale Temperatur von $T_S = (36.3 \pm 1.4) ^{\circ}\text{C}$. Auch hier treten Abweichungen des Kurvenverlaufs bereits deutlich unterhalb der Phasenübergangstemperatur auf.

In der Abbildung 3.7a ist die reziproke Vorwärtsstreuintensität $1/I_{OZ}$ in Abhängigkeit von der Temperatur T wiedergegeben. Unterhalb von 30 $^{\circ}\text{C}$ folgt die Vorwärtsstreuintensität in dieser Darstellung einer Geraden in Übereinstimmung mit der Molekularfeld-Näherung. Die Extrapolation der Geraden liefert eine spinodale Temperatur von $T_S = (34.63 \pm 0.15) ^{\circ}\text{C}$. Im Temperaturbereich zwischen 30 $^{\circ}\text{C}$ und der spinodalen Temperatur treten auch in der Vorwärtsstreuung Abweichungen von einem idealen Molekularfeld-Verhalten auf. Der Zusammenbruch des osmotischen Moduls ist geringfügig abgebremst.¹ Die Überschreitung der binodalen Temperatur

¹Eine Anpassung eines Potenzgesetzes in diesem Bereich liefert formal eine spinodale Temperatur $T_S = (33.8 \pm 1.7) ^{\circ}\text{C}$ und einen kritischen Exponenten von $\nu = 0.44 \pm 0.26$. Diese ist jedoch in der Abbildung (3.7a) nicht dargestellt.

3.3 Kritisches Verhalten unterhalb der LCST

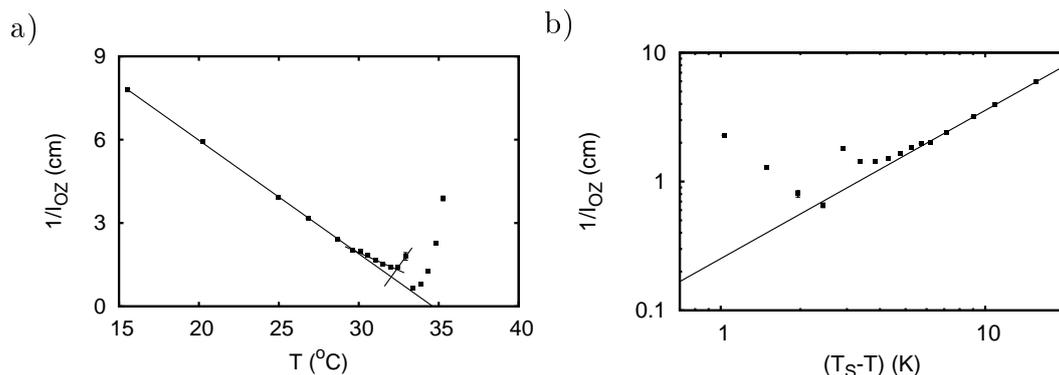


Abbildung 3.7: a) Reziproke Ornstein-Zernike Intensität $1/I_{OZ}$ in Abhängigkeit von der Temperatur T . Zwischen 15 und 30 °C ist die die Molekularfeld-Näherung an die Daten angepasst. Abweichungen von der Molekularfeld-Näherung oberhalb von 30 °C sind durch Linien hervorgehoben. b) Reziproke Ornstein-Zernike Intensität unterhalb der spinodalen Temperatur. Die Linie stellt ein allgemeines Potenzgesetz dar. Aus diesem Modell ergibt sich $T_S = (35.8 \pm 1.0)$ °C und der kritische Exponent $\gamma = 1.15 \pm 0.13$.

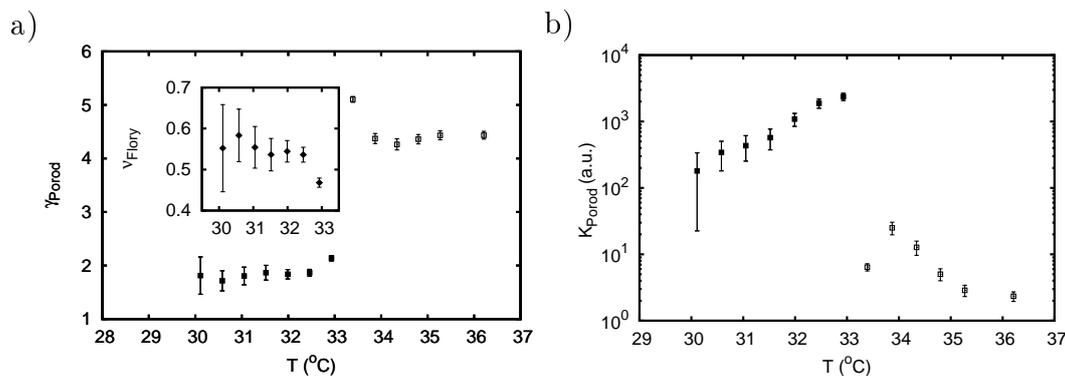


Abbildung 3.8: a) Exponent des verallgemeinerten Porod Gesetzes in Abhängigkeit von der Temperatur. Das eingefügte Bild zeigt die Temperaturabhängigkeit des Flory Exponenten. b) Verallgemeinerte Porod-Amplitude in Abhängigkeit von der Temperatur. Geschlossene Symbole kennzeichnen Daten unterhalb, offene Symbole oberhalb der Theta Temperatur.

wird durch einen diskontinuierlichen Anstieg des osmotischen Moduls bereits unterhalb der spinodalen Temperatur bei etwa 32 °C angezeigt. Eine allgemeinere Analyse des kritischen Verhaltens mit dem Potenzgesetz (Gl. 3.10) ist in Abbildung 3.7b wiedergegeben. Im Temperaturbereich zwischen 20 und 30 °C unterliegt das osmotische Modul einem Potenzverhalten, das durch einen kritische Exponenten von $\gamma = 1.15 \pm 0.13$ und durch eine spinodale Temperatur von $T_S = (35.8 \pm 1.0)$ °C charakterisiert ist.

In der Abbildung 3.8a ist der Exponent γ_{Porod} des verallgemeinerten Porod-Gesetzes in Abhängigkeit von der Temperatur T dargestellt. Im Temperaturbereich von 30.5 bis 33 °C steigt dieser Exponent von etwa $5/3$ auf über 2 an. Dies entspricht einem graduellen Übergang von einem guten Lösungsmittel über eine Theta-Lösung zu einem schlechten Lösungsmittel. In einem idealen Lösungsmittel ist die Polymerkette aufgrund der Wechselwirkung durch das ausgeschlossene Volumen geschwollen. In diesem Fall liegt der Flory-Exponent bei $3/5$ [51]. Das eingefügte Bild in der Abbil-

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

Abbildung 3.8a zeigt die Temperaturabhängigkeit des Flory-Exponenten ν_{Flory} unterhalb von 33 °C. Mit Ausnahme des ersten Messpunktes nimmt dieser kontinuierlich ab. Zwischen 32.5 und 33 °C wird der Thetapunkt θ überschritten. Dieser ist dadurch charakterisiert, dass die Polymerketten untereinander wechselwirkungsfrei sind. Die Zufallsbewegung der Polymerkette unterliegt einer Gaußschen Statistik, woraus sich ein Flory-Exponent von 1/2 ergibt. Am kritischen Punkt wird die Strukturfunktion durch

$$\tilde{g}(p) \propto q^{-2+\eta} \quad (3.17)$$

mit dem Fisher-Exponent η beschrieben [38].

Die Kurve bei einer Temperatur von 32.9 °C erscheint in der doppellogarithmischen Darstellung der Abbildung 3.5 als eine Gerade. Diese Kurve lässt sich alleine durch ein Potenzgesetz mit einem inkohärenten Hintergrund wiedergeben. Aus der Anpassung ergibt sich ein Exponent von ($\gamma = 1.59 \pm 0.01$), der einem Flory-Exponenten von 0.63 entspricht. Offensichtlich ist das Wasser bei dieser Temperatur ein gutes Lösungsmittel, in dem die Polymerketten gequollen sind. Möglicherweise stellt der Phasenübergang einen trikritischen Übergang dar. Wird dieser Befund im Rahmen der kritischen Strukturfunktion (Gl. 3.17) interpretiert, so ergibt sich ein Fisher-Exponent von $\eta = 0.4$. Dieser ist wesentlich größer als die Vorhersage der Molekularfeld-Näherung als auch anderer Theorien [38].

Bei der Temperatur von 33.4 °C steigt der Porod-Exponent sprunghaft auf 5.1 an. Dieser Wert für den γ_{Porod} weist darauf hin, dass die Oberflächen nicht glatt sondern eher "verwickelt" sind. Im weiteren Temperaturverlauf liegt der Porod-Exponent auf einem nahezu von der Temperatur unabhängigen Plateau von etwa 4.4.

Die Abbildung 3.8b zeigt die verallgemeinerte Porod-Amplitude in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Dimension der Porod-Amplitude ist fraktal und kann daher nicht als volumenspezifische Oberfläche nach (Gleichung 3.11) interpretiert werden. Zwischen 30 und 33 °C nimmt die Porod-Amplitude exponentiell zu. Qualitativ zeigt dies, dass die Bedeutung der ausgeschlossenen Volumenwechselwirkung zunimmt. Beiträge zur Vorwärtsstreuung sind bereits vor dem Erreichen der spinodalen Temperatur sichtbar. Zwischen 32.9 und 33.4 °C nimmt diese Streuintensität zu. Erst nachdem die spinodale Temperatur überschritten ist, nimmt die Intensität der Vorwärtsstreuung wieder ab. Dies stellt einen kinetisch dominierten Vorgang dar.

Die Abbildung 3.9 zeigt die Transmission der Polymerlösung als Funktion der Temperatur, die bei einem Proben-Detektorabstand von 8 m aufgenommen wurde. Bei Raumtemperatur liegt die Transmission der Probe bei etwa 0.8 und fällt zwischen 33 und 34 °C scharf ab. Das Minimum der Transmission korrespondiert mit dem Maximum der Vorwärtsstreuung bei 34 °C und liegt geringfügig unterhalb der spinodalen Temperatur $T_S = 34.5$ °C. Der Schnittpunkt der beiden Geraden bestimmt den Trübungspunkt der Lösung mit $T_{Trüb} = 32.2$ °C. Die Trübung der Lösung ist auf die Entstehung von Inhomogenitäten zurückzuführen und markiert die Binodale.

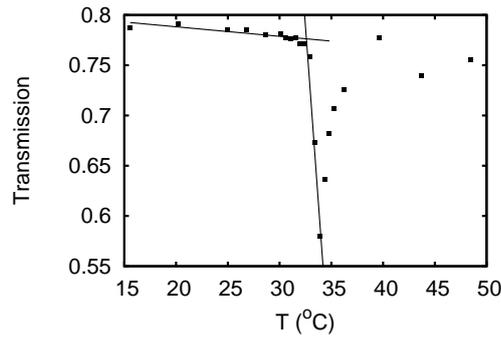


Abbildung 3.9: Transmission der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die beiden Geraden schneiden sich im Trübungspunkt bei $T_{\text{trüb}} = (32.2 \pm 0.3) \text{ } ^\circ\text{C}$.

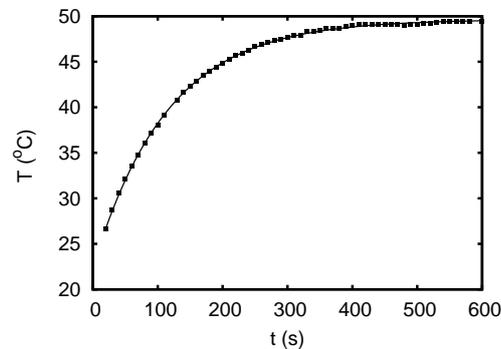


Abbildung 3.10: Temperaturverlauf einer Probenzelle nach dem Transferieren von Raumtemperatur in eine auf $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ vortemperierte Probenumgebung. Die durchgezogene Linie ergibt sich aus einem exponentiellen Relaxationsmodell. Aus dem Modell ergibt sich eine Relaxationszeit von 115 s.

3.4 Kinetik des Phasenübergangs

3.4.1 Experimentelle Bedingungen und Durchführung der Messungen

Um die Kinetik nach der Entmischung zu untersuchen, wurde ein Temperatursprung-Experiment unternommen. Hierzu wurde die Probe 2.5 Stunden² bzw. 20 Stunden³ vor dem Beginn des Experiments in einem Wärmebad bei $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ äquilibriert. Zu Beginn des Experimentes wird die Probe in eine auf etwa $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ vortemperierte Probenumgebung transferiert. Den Temperaturverlauf im Inneren einer Probenzelle, die von Raumtemperatur in eine auf $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ vorgewärmte Probenumgebung transferiert wurde, ist in der Abbildung 3.10 dargestellt. Die Temperatur in der Probenzelle steigt zu Beginn mit 13 bis 14 K min^{-1} an und folgt einem exponentiellen Gesetz. Die LCST wird nach etwa einer Minute überschritten.

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

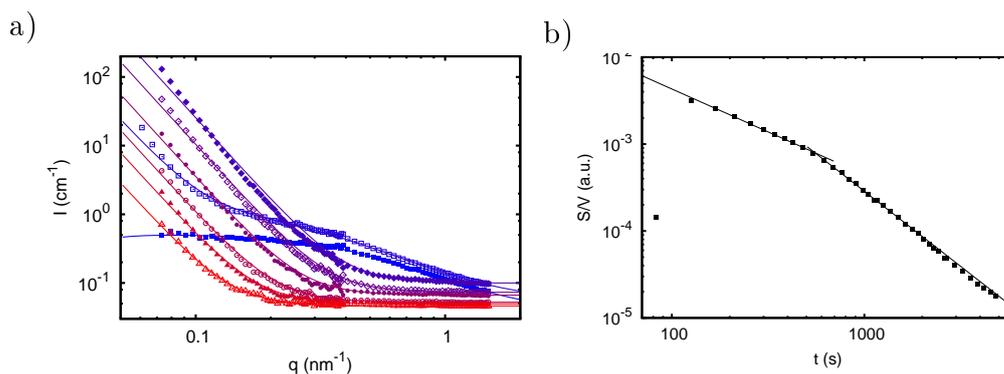


Abbildung 3.11: a) Zeitaufgelöste Neutronenstreuexperimente in doppeltlogarithmischer Darstellung: 40 (geschlossenes Quadrat), 83 (offenes Quadrat), 169 (geschlossene Raute), 426 (offene Raute), 908 (geschlossener Kreis), 1768 (offener Kreis), 2677 (geschlossenes Dreieck) und 4824 s (offenes Dreieck). Durchgezogene Linien sind Anpassungen des Streumodells an die Daten. b) Zeitliche Entwicklung der volumenspezifischen Oberfläche S/V nach einem Temperatursprung von 20 nach 50 °C.

3.4.2 Vereinfachte Auswertung

In der Abbildung 3.11a ist eine repräsentative Auswahl von zeitaufgelösten Neutronenstreuexperimenten nach einem Temperatursprung von 20 auf 50 °C dargestellt. Die erste Kurve der Messreihe wurde zu einem Zeitpunkt von etwa 40 s nach dem Beginn der Messreihe aufgenommen.⁴ Zu diesem Zeitpunkt ist die LCST noch nicht überschritten. Folglich kann das System mit Hilfe des Ornstein-Zernike Ansatzes beschrieben werden. Die Korrelationslänge beträgt hier $\xi = 2.26$ nm und die Vorwärtsstreuintensität $I_{OZ} = 0.48$ cm⁻¹.

Nach etwa einer Minute wird die Phasenübergangstemperatur überschritten. Die Streukurve ist bei kleinen Streuvektoren durch eine intensive Vorwärtsstreuung charakterisiert, die durch ein Porod-Gesetz beschrieben werden kann. Für größere Streuvektoren folgen die Kurven einem Ornstein-Zernike Verlauf. Hierbei steigt sowohl die Korrelationslänge ($\xi = 3.28$ nm) als auch die Vorwärtsstreuintensität ($I_{OZ} = 1.02$ cm⁻¹) an. Nach etwa drei Minuten erreicht die Vorwärtsstreuung ihren maximalen Wert. Die Daten lassen sich hier vollständig durch ein Porod-Gesetz mit einem inkohärenten Hintergrund beschreiben. Thermische Fluktuationen liefern hingegen einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zum Streusignal. Das ist ein Hinweis darauf, dass das Frühstadium des durch thermische Fluktuationen bestimmten Entmischungsvorgangs abgeschlossen ist.

²Experiment bei einem Detektorabstand von 1.74 m

³Experiment bei einem Detektorabstand von 7.74 m

⁴Die Angabe der Messzeit ergibt sich aus dem Beginn und der Dauer der jeweiligen Messung. Zusätzlich ergibt sich eine zeitliche Verschiebung zwischen dem Beginn der Messreihe und dem Beginn der Datenakkumulation. Diese Verzögerung ist experimentell bedingt und wird hier mit 25 s angenommen. Diese Zeitspanne ergibt sich zum einen dadurch, dass der Experimentator nach dem Installieren der Probe Strahlenschutzmaßnahmen ergreifen muss, bevor die Messung gestartet werden kann. Der zweite Beitrag ergibt sich aus der Zeit, die das Programm zum Selbsttest vor dem Beginn jeder Messung durchführt.

Alle Neutronenstreurollen nach 169 s lassen sich durch einen Porod-Ansatz zuzüglich einem inkohärenten Hintergrund beschreiben, jedoch fällt auf, dass die Intensität mit zunehmender Zeit abnimmt. Dies ist auf eine Fusion von Domänen und anderer Reifungsprozesse zurückzuführen. Hierbei nimmt die volumenspezifische Oberfläche S/V ab. Eine quantitative Bestimmung der volumenspezifischen Oberfläche ergibt sich aus der Anpassung des Modells (Gl. 3.8) unter Vernachlässigung des Ornstein-Zernike Beitrags.

Die zeitliche Entwicklung der volumenspezifischen Oberfläche S/V ist in der Abbildung 3.11b dargestellt. Mit Ausnahme des ersten Punktes bei etwa 80 Sekunden, nimmt die volumenspezifische Oberfläche kontinuierlich ab. In der doppeltlogarithmischen Darstellung zeigt sich, dass der Reifungsprozess in zwei Teilprozesse zerfällt. Beide Teilprozesse unterliegen einem Potenzgesetz:

$$\frac{S}{V} \propto t^{-a} \quad (3.18)$$

Der erste intermediäre Teilprozess findet zwei bis zehn Minuten nach dem Temperatursprung statt. Aus der Anpassung von (Gl. 3.18) ergibt sich ein kinetischer Exponent von $a = 0.95 \pm 0.02$. Dieser Exponent deutet darauf hin, dass die Grenzflächen der Domänen durch Oberflächenspannungen geglättet werden [191]. Das Spätstadium des Reifungsprozesses beginnt 10 Minuten nach der Einleitung des Phasenübergangs und ist durch einen kinetischen Exponenten von $a = 1.74 \pm 0.02$ charakterisiert. Dieser Exponent kann nicht mit einem bekannten Reifungsprozess identifiziert werden. Möglicherweise ist der Prozess in dieser Phase durch Konvektionen oder das Gravitationsfeld bestimmt.

3.4.3 Erweiterte Auswertung

Die bisherige Datenanalyse basiert auf der Annahme, dass im phasenseparierten Zustand Domänen mit glatten Grenzflächen entstehen. Diese werden durch den Porod-Ansatz beschrieben. Wie die Abbildung 3.11a jedoch zeigt, können mit diesem Ansatz die experimentellen Daten, insbesondere in der frühen Phase der Phasenseparation nur unzureichend wiedergeben. Es ist daher davon auszugehen, dass die Domänen nicht durch glatte Grenzflächen voneinander separiert sind. Ein zweites Defizit der bisherigen Auswertung ist, dass die kinetischen Exponenten wesentlich größer sind als von gängigen Modellen zur Vergrößerung der Phasenseparationsstruktur vorausgesagt wird.

Um ein alternatives Modell zum Porod-Ansatz zu erhalten soll von der Skalenhypothese [26, 27, 74, 76, 77, 79, 80] ausgegangen werden. Nach dieser ist die Strukturfaktor nach Abzug des Fluktuationsbeitrags: durch

$$\Delta S(q, t) = S(q, t) - S_{Fluk}(q, t) \propto L_m(t)^{d_f} \tilde{S}(L_m(t)q) \quad (3.19)$$

gegeben. Die zeitliche Entwicklung der Entmischungsstruktur ist durch das Wachstum einer fundamentalen Länge $L_m(t)$ und der Dimension d_f bestimmt. Die Strukturfunktion $\tilde{S}(x)$ wird häufig durch

$$\tilde{S}(x) = \frac{(1 + \gamma_{Porod}/2)x^2}{\gamma_{Porod}/2 + x^{2+\gamma_{Porod}}} \quad (3.20)$$

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

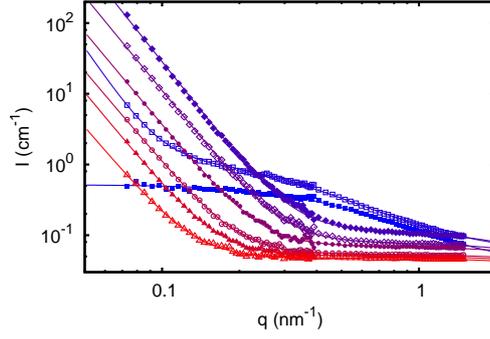


Abbildung 3.12: Zeitaufgelöste Neutronenstreuungen in doppelt logarithmischer Darstellung: 40 s (geschlossenes Quadrat), 83 s (offenes Quadrat), 169 s (geschlossene Raute), 426 s (geschlossene Raute), 908 s (geschlossener Kreis), 1768 s (offener Kreis), 2677 s (geschlossenes Dreieck), 4824 s (offenes Dreieck). Die durchgezogene Linien sind Anpassung an des erweiterte Streumodell (siehe Text).

modelliert [77]. Die asymptotische Entwicklung der Strukturfunktion ergibt offensichtlich ein verallgemeinertes Porod-Gesetz

$$\tilde{S}(x) \approx (1 + \gamma/2)x^{-\gamma_{Porod}}, \quad (3.21)$$

mit verallgemeinerten Porod-Exponenten zwischen 4 und 6 [77]. Die zeitliche Entwicklung der charakteristischen Längenskala $L_m(t)$ unterliegt einem Potenzgesetz

$$L_m(t) \propto t^a, \quad (3.22)$$

mit dem kinetischen Exponenten a . Insgesamt ist das verallgemeinerte Porod-Gesetz durch

$$\Delta S(q, t) \propto (1 + \gamma/2) \frac{t^{-a(\gamma_{Porod} - d_f)}}{q^{\gamma_{Porod}}} \quad (3.23)$$

gegeben. Für die weiter Datenauswertung wird das Modell (Gl. 3.8) zu

$$I(q) = \frac{I_{OZ}}{1 + \xi^2 q^2} + (1 + \frac{\gamma_{Porod}}{2}) \frac{K_{Porod}}{q^{\gamma_{Porod}}} + I_{ink} \quad (3.24)$$

erweitert. Im Allgemeinen ist die Porod-Amplitude K_{Porod} von der Dimension des Porod-Exponenten abhängig. Eine Interpretation als volumenspezifische Oberfläche nach (Gl. 3.11) ist daher nicht möglich. Die zeitliche Entwicklung der Porod-Amplitude

$$K_{Porod} \propto t^{-a_{\text{eff}}} = t^{-a(\gamma_{Porod} - d_f)} \quad (3.25)$$

spiegelt die zeitliche Entwicklung der fundamentalen Längenskala $L_m(t)$ wieder. Der effektive kinetische Exponenten ⁵ a_{eff} ist von dem tatsächlichen kinetischen Exponenten a , dem Porod-Exponenten γ_{porod} und der Dimension $d_f = 3$ abhängig.

Die Abbildung 3.12 zeigt die Anwendung des modifizierten Streumodells (Gl. 3.24) auf dieselben zeitaufgelösten Neutronenstreuungen, die bereits in der Abbildung 3.11 vorgestellt wurden. Deutlich zu erkennen ist, dass das Streuverhalten insbesondere bei kleinen Streuvektoren nun besser wiedergegeben wird.

⁵In der Literatur ist auch die Definition $a_{\text{eff}} = \frac{d \ln R}{d \ln t}$ gebräuchlich.

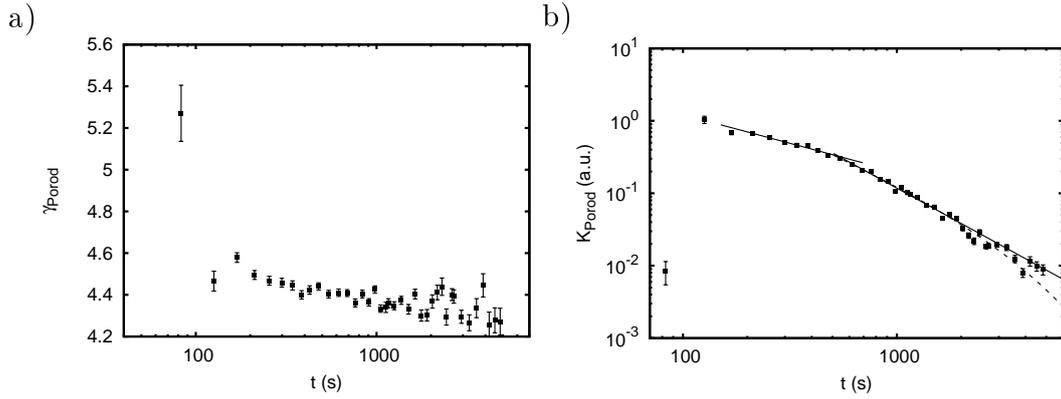


Abbildung 3.13: a) Zeitliche Entwicklung des generalisierten Porod-Exponenten nach einem Temperatursprung von 20 nach 50 °C. b) Zeitliche Entwicklung der generalisierten Porod-Amplitude K_{Porod} in doppelt logarithmischer Darstellung. Jeweils oberhalb und unterhalb von 600 s folgen die Daten einem Potenzgesetz (durchgezogene Linie). Oberhalb von 600 s ist zusätzlich eine Anpassung an ein Potenzgesetz mit exponentieller Gewichtung des Vorfaktors wiedergegeben (gestrichelte Linie).

In der Abbildung 3.13a ist der zeitliche Verlauf des Porod-Exponenten γ_{Porod} wiedergegeben. Direkt nach dem Einsetzen der Phasenseparation (etwa 80 s) springt der Exponent kurzfristig auf 5.3 ± 0.2 . Gleichzeitig ist der Porod-Exponent sehr klein (siehe Abbildung 3.13b). Bei etwa 130 s springt die Porod-Amplitude um den Faktor 100 an. Dieser Sprung wird von einem Sprung des Porod-Exponenten auf etwa 4.4 begleitet. Nach einem anschließenden leichten Anstieg des Porod-Exponenten auf etwa 4.6. In den nachfolgenden 80 min fällt der Porod-Exponent auf einen Wert von etwa 4.4 ab. Da der Porod-Exponent immer größer als 4 ist, können die Domänen kein perfekt glatten Oberflächen besitzen. Jedoch zeigt sich in der Reifungsphase, die nach etwa 170 s einsetzt eine leichte Glättung der Oberfläche.

Die zeitliche Vergrößerung der Struktur ist durch die Entwicklung der Porod-Amplitude K_{Porod} bestimmt. Während der intermediären Phase (zwischen 180 und 600 s) lässt sich der zeitliche Verlauf von K_{Porod} mit dem Potenzgesetz (Gl. 3.25) und einem effektiven kinetischen Exponenten von $a_{\text{eff}} = 0.78 \pm 0.05$ beschrieben. Für die anschließende späte Entwicklungsphase ergibt sich ein effektiver kinetischer Exponent von $a_{\text{eff}} = 1.62 \pm 0.05$. Der durch Oberflächenspannungen getriebene Reifungsprozess ist mit $a = 1$ der Reifungsprozess mit den größten kinetischen Exponenten [191]. Da die Porod-Exponenten in der Spätphase zwischen 4.2 und 4.4 liegen ergibt sich mithilfe von $a = 1$ eindeutig ein geringerer effektiver kinetischer Exponent als experimentell beobachtet wird. Möglicherweise ist dies auf den Ausfall von PNIPAM aus der Lösung verbunden. Hierdurch verringert sich einerseits die Anzahl der Domänen, die dem Neutronenstrahl ausgesetzt sind, und andererseits wirkt sich auch das Gravitationsfeld auf das Wachstumsverhalten der Domänen aus [12, 191]. Um den Sedimentationsvorgang zu erfassen, wird die Zeitabhängigkeit in (Gl. 3.25) durch einen exponentiellen Faktor erweitert:

$$K_{Porod} \propto t^{-a_{\text{eff}}} \exp(-t/t_{Sed}). \quad (3.26)$$

Diese Entwicklungsmodell ist zusätzlich in der Abbildung (3.13b) dargestellt. Mit

diesem Ansatz lässt sich der rasche Abfall der Porod-Amplitude wesentlich besser darstellen als mit dem reinen Potenzansatz. Unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Sedimentationsvorgangs, ergibt sich ein kleinerer effektiver kinetischer Exponent von $a_{\text{eff}} = 1.3 \pm 0.2$ und eine Sedimentationsdauer $t_{\text{Sed.}}$, die zwischen 30 und 80 min liegt.

3.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Analyse der Phasentmischung zwischen PNIPAM und Wasser zeigt ein kritisches Verhalten unterhalb der LCST und weist damit auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung hin. Dieser Phasenübergang ist durch die Divergenz sowohl der Korrelationslänge als auch der Stärke der thermischen Fluktuationen unterhalb der Entmischungstemperatur bestimmt. Die Divergenz dieser beiden Größen folgt Potenzgesetzen mit charakteristischen kritischen Exponenten. Spezielle Werte dieser kritischen Exponenten weisen auf eine Zugehörigkeit zu einer Universalitätsklasse hin. Die Zugehörigkeit zu einer Universalitätsklasse wird durch die Dimension, die Symmetrie des Ordnungsparameters und der Symmetrie der Wechselwirkung, jedoch nicht durch die Reichweite und Form der Wechselwirkung bestimmt [38].

In der vereinfachten Auswertung der Neutronenstreudaten wird angenommen, dass sich das System im Einphasengebiet vollständig durch thermische Fluktuationen beschreiben lässt. Im Rahmen dieses Modells ergibt sich eine spinodale Entmischungstemperatur von $33.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Für die Divergenz der Korrelationslänge ergibt sich ein kritischer Exponent von $\nu = 0.44 \pm 0.01$ und für die Fluktuationsstärke $\gamma = 0.81 \pm 0.01$. Diese Werte liegen unterhalb der Vorhersage der Molekularfeld-Näherung und des Ising Modells.

Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen einer anderen Untersuchung zum Phasenverhalten von dünnen und halbverdünnten PNIPAM-Wasserlösungen und ihrer korrespondierenden Gele [188]. In dieser Studie werden ebenfalls kritische Exponenten gefunden, die im Falle der PNIPAM-Wasserlösung systematisch niedriger sind als von der Molekularfeld-Näherung vorhergesagt. Desweiteren fällt auf, dass diese Abweichungen mit abnehmender Polymerkonzentration zunehmen. Im Falle der PNIPAM-Gele finden sich kritische Exponenten, die zwischen der Vorhersage der Molekularfeld-Näherung und derjenigen des Ising-Modells liegen. Die Autoren der Untersuchung schließen, dass PNIPAM-Lösungen und PNIPAM-Gelen unterschiedlichen Universalitätsklassen angehören. Insbesondere werden die PNIPAM-Lösungen der Molekularfeld-Näherung als Universalitätsklasse zugeschrieben [188].

In Anlehnung an [188] scheint es gerechtfertigt zu sein, die beobachteten kritischen Exponenten mit der Molekularfeld-Näherung zu identifizieren. Da die Exponenten mit hoher Genauigkeit bestimmt sind, könnte stattdessen angenommen werden, dass die PNIPAM-Lösungen einer neuen unbekanntenen Universalitätsklasse angehören. Dies ist jedoch nicht gerechtfertigt. Der Vergleich mehrerer Studien [30, 42, 209] legt nahe, dass die kritischen Exponenten durch den Einfluss des ausgeschlossenen Volumens verursacht sein könnten. Diese Überlegungen sollen im Folgenden dargelegt

werden:

Die reine Mischung aus 2,6-Lutidin und Wasser zeigt unterhalb seiner LCST von 33.7 °C ein Ising-Verhalten [209]. Befindet sich zusätzlich Polyacrylsäure (PAA) in der Lösung, so wird die Divergenz der Korrelationslänge durch den kritischen Exponenten $\nu = 0.44$, also denselben wie für die vorliegenden PNIPAM-Wasserlösung, charakterisiert. Die Autoren der Untersuchung schlagen eine neue Universalitätsklasse vor [209]. Der beobachtete Phasenübergang wird durch die Absorption von Moleküle des besseren Lösungsmittels auf der Polymerkette verursacht. Hierbei entsteht eine Wolke aus gutem Lösungsmittel, in das die Polymersegmente gelöst sind. Durch diese Lösungsmittelwolke wird eine indirekte Wechselwirkung zwischen den Monomeren der Polymerkette vermittelt. Die Ausdehnung der Lösungsmittelwolke und damit der Reichweite der Wechselwirkung ist durch die Korrelationslänge der Lösungsmittel-Mischung bestimmt. Nähern sich die beiden Lösungsmittel-Komponenten ihrer Entmischungstemperatur, so nimmt die attraktive Wechselwirkung zwischen den Polymersegmenten zu, wodurch die Polymerkette kollabiert [30]. Offensichtlich wird der scheinbare Wechsel der Universalitätsklasse der binären Mischung durch die Polymerketten in dieser verursacht.

Aus der Untersuchung zum kritischen Verhalten halbverdünnter Lösung aus Polystyrol und Cyclohexan ergibt sich, dass die Korrelationslänge in der Nähe der Theta-Temperatur wie $\xi \propto |T - \Theta|^{-1/4}$ divergiert [42]. Der kritische Exponent $\nu = 1/4$ lässt sich durch die Trikritikalität in der Nähe des Theta-Punktes erklären [48]. Möglicherweise lassen sich auch die Werte der kritischen Exponenten $\nu = 0.44$ und $\gamma = 0.81$ durch ein trikritisches Verhalten erklären.

In einem idealen Lösungsmittel ist die Paarkorrelation zwischen den Kettensegmenten proportional zu r^{-1} solange die Abstände r zwischen diesen kleiner als die Korrelationslänge ξ sind. In einem guten Lösungsmittel sind die Ketten relative zu den Polymerketten in einem idealen Lösungsmittel gequollen. In diesem Fall fällt die Paarkorrelation mit $r^{-4/3}$. Dieser Abfall ist durch die Volumenwechselwirkung bestimmt. Für Abstände, die größer als die Korrelationslängen sind, ist der Einfluss der Volumenwechselwirkung vollständig abgeschirmt. Für diesen Fall ist Paarkorrelation durch den Ornstein-Zernike-Ausdruck $e^{-r/\xi}r^{-1}$ gegeben. Aus der Paarkorrelationsfunktion ergibt sich die Streufunktion $S(q) \propto q^{-2}$ für ein ideales Lösungsmittel und $S(q) \propto q^{-5/3}$ für ein gutes Lösungsmittel. Bei einem Theta-Übergang ändert sich der Exponente der Streufunktion $1/\nu_{Flory}$ von 5/3 in 2, wobei ν_{Flory} Flory-Exponent ist [51].

Halbverdünnte Lösungen aus deuterierten Polystyrol in Kohlenstoffdisulfid zeigen einen Übergang von einer $q^{-5/3}$ -Streuung bei großen Streuvektoren und ein Ornstein-Zernike-Verhalten bei kleinen Streuvektoren. Der Übergang zwischen den beiden Bereichen tritt bei einem charakteristischen Streuvektor q^* auf. Dieser verschiebt sich mit abnehmender Polymerkonzentration zu immer kleineren q -Werten [63].

Um einen möglichen Einfluss des ausgeschlossenen Volumens auf die Kritikalität

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

und damit auf die Temperaturabhängigkeit der kritischen Exponenten zu untersuchen wurde die Modellfunktion durch ein verallgemeinertes Potenzgesetz erweitert. Dieser Exponent ist mit dem Flory-Exponenten für das ausgeschlossene Volumen verknüpft. Unterhalb von 31 °C ist der Fehler für den Exponenten so groß, dass der Beitrag des Potenzgesetzes nicht vom Ornstein-Zernike-Beitrag unterschieden werden kann. In diesem Fall lassen sich die Daten vollständig durch thermische Fluktuationen bestimmen. In dem Temperaturbereich von 15 bis 31 °C lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge ξ und der Ornstein-Zernike-Amplitude durch allgemeinen Potenzgesetze beschreiben. Aus diesen allgemeinen Potenzgesetzen ergeben die kritischen Exponenten $\nu = 0.64 \pm 0.10$ für die Korrelationslänge und $\gamma = 1.15 \pm 0.13$ für die Ornstein-Zernike-Amplitude. Eine Interpretation des kritischen Verhaltens durch das Ising-Modell scheint damit naheliegend zu sein. Der aus ν und γ berechnete Fisher-Exponent $\eta = 0.20 \pm 0.04$ ist jedoch nicht mit dem Ising-Modell ($\eta = 0.04$) verträglich. Desweiteren ergeben sich aus den Extrapolationen der Korrelationslänge und der Ornstein-Zernike-Amplitude unterschiedliche Werte für die spinodale Temperatur. Wird jedoch die Molekularfeld-Näherung der Auswertung zugrunde, so ergibt sich aus der Extrapolation der Korrelationslänge und der Ornstein-Zernike-Amplitude ein konsistenter Wert für die spinodale Temperatur von $T_S = (34.53 \pm 0.11)$ °C. Dies zeigt, dass die PNIPAM-Wasserlösung eher durch die Molekularfeld-Näherung als durch das Ising-Modell beschrieben werden kann. Diese Ergebnis stimmt mit der Interpretation von [188] überein.

Oberhalb von 31 °C treten Abweichungen in der Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge und der Ornstein-Zernike Amplitude auf. Eine Analyse dieser Größen liefert die kritischen Exponenten $\gamma = 0.44 \pm 0.26$ und $\nu = 0.38 \pm 0.04$. Diese Werte sind nicht mit einem Übergang zu einem Ising-Verhalten zu identifizieren, der aufgrund des Ginzburg-Kriteriums zu erwarten ist [38]. Jedoch lassen sich die beobachteten kritischen Exponenten mit einem trikritischen Verhalten erklären, welches in der Nähe der Theta-Temperatur erwartet wird [50, 51]. Im trikritischen Bereich ist die Korrelationslänge von der Temperatur unabhängig. Die osmotische Kompressibilität und damit die Ornstein-Zernike-Amplitude ist im trikritischen Bereich für niedrige Konzentrationen von der Temperatur unabhängig und wird für höhere Konzentrationen durch den kritischen Exponenten $\gamma = 3/4$ bestimmt [48]. Obwohl dieser Wert für γ kleiner ist als die Vorhersage aus der Vorhersage der Molekularfeld-Näherung, lässt sich der experimentelle Wert $\gamma = 0.44$ in unmittelbarer Umgebung der Phasenseparation mit diesem Ansatz nicht erklären. Möglicherweise können γ -Exponenten kleiner als eins auch mit einem diskontinuierlichen Phasenübergang in Verbindung gebracht werden. Dies wird deutlich, wenn die Abhängigkeit des osmotischen Moduls von der Temperatur betrachtet wird $M_{os} \propto |T - T_C|^\gamma$. In den bekannten Universalitätsklassen ist der Wert von γ immer größer oder gleich als eins, und das osmotische Modul verschwindet stetig in der Nähe des kritischen Punktes. Ist γ hingegen kleiner als eins, so ist das osmotische Modul zwar stetig aber nicht mehr differenzierbar. Für den Fall, dass $\gamma = 0$, verschwindet das osmotische Modul am Phasenübergang sprunghaft. In diesem Sinne könnten die kritischen Exponenten als eine rudimentärer Hinweis auf einen diskontinuierlichen Phasenübergang interpretiert werden. Diese Interpretation wird durch eine weitere Untersuchung zum kritischen Verhalten von halbverdünnten PNIPAM-Lösungen gestützt [188].

Mit dem Anstieg der Korrelationslänge in der Nähe der kritischen Temperatur vergrößert sich auch die Längenskala, auf der das ausgeschlossene Volumen nicht abgeschirmt wird. Oberhalb von 31 °C lassen sich Beiträge des ausgeschlossenen Volumens im Streusignal eindeutig nachweisen. Dieser Beitrag ist sensitiv auf die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittelmolekülen. Der Übergang von einem guten zu einem schlechten Lösungsmittel wird in diesem Experiment durch einen graduellen Abfall des Flory-Exponenten von etwa 0.6 auf etwas unterhalb von 0.5 nachgewiesen. Bei der Theta-Temperatur befinden sich die Polymerketten in einem idealen Lösungsmittel. Dieses ist durch einen Flory-Exponenten von 1/2 bestimmt. Aus dem Temperaturverlauf des Flory-Exponenten ergibt sich, dass die Theta-Temperatur zwischen 32.5 und 33 °C liegen muss.

Ein charakteristisches Merkmal eines kritischen Punktes ist, dass die Streufunktion durch eine $q^{-2+\eta}$ -Abhängigkeit mit dem Fisher-Exponenten η gegeben ist [38]. In der doppeltlogarithmischen Darstellung ist die Streukurve bei 32.9 °C (siehe Abbildung 3.5) eine Gerade. Aus der Anpassung eines Potenzgesetzes ergibt sich eine $q^{-1.59}$ -Abhängigkeit. Dieser Exponent lässt sich mit keiner bekannten Universalitätsklasse identifizieren.

In der Tabelle (3.1) sind alle charakteristischen Temperaturen und die empirischen Exponenten aus der Datenauswertung zusammengefasst.

Basisgröße	Temperaturbereich	char. Temperatur	kritischer Exponent
ξ	15 – 33 °C	$T_S = 33.1 \pm 0.1^\circ\text{C}$	$\nu = 0.44 \pm 0.01$
I_{OZ}	15 – 33 °C	$T_S = 33.1 \pm 0.1^\circ\text{C}$	$\gamma = 0.81 \pm 0.01$
ξ	20 – 31 °C	$T_S = 34.42 \pm 0.19^\circ\text{C}$	$\nu = 1/2$
I_{OZ}	20 – 31 °C	$T_S = 34.63 \pm 0.15^\circ\text{C}$	$\gamma = 1$
ξ	20 – 31 °C	$T_S = 36.3 \pm 1.4^\circ\text{C}$	$\nu = 0.64 \pm 0.10$
I_{OZ}	20 – 31 °C	$T_S = 35.8 \pm 1.0^\circ\text{C}$	$\gamma = 1.15 \pm 0.15$
ξ	29 – 32 °C	$T_S = 34.7 \pm 0.4^\circ\text{C}$	$\nu = 0.38 \pm 0.04$
I_{OZ}	29 – 32 °C	$T_S = 33.8 \pm 1.7^\circ\text{C}$	$\gamma = 0.44 \pm 0.26$
γ_{Porod}	–	$T_S = 32.9 – 33.9^\circ\text{C}$	–
Transmission	–	$T_B = 32.2^\circ\text{C}$	–
Transmission	–	$T_S = 34.5^\circ\text{C}$	–

Tabelle 3.1: Übersicht über die Werte der binodalen und spinodalen Temperatur Ergebnisse der spinodalen Temperatur T_S und der kritischen Exponenten ν und γ , die sich im Rahmen der Molekularfeld Näherung bzw. aus den allgemeinen Potenzgesetzes (Gl. 3.9) und (Gl. 3.10) und des zur Kurvenanpassung zugrunde liegenden Temperaturbereichs ergeben.

Sobald die Theta-Temperatur überschritten ist, separieren die Phasen der Mischung in ihre Komponenten. Dies zeigt sich auch in der Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge und der Ornstein-Zernike-Amplitude. Bei Größen erreichen ihren maximalen Wert und fallen mit weiter steigender Temperatur ab. Unabhängig

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

von der Modellierung der Streudaten und der Interpretation der Temperaturabhängigkeiten von ξ und I_{OZ} lässt sich die binodale Temperatur aus der Transmissionskurve bestimmen. Aus dem Beginn der Eintrübung der Probe ergibt sich eine binodale Temperatur von 32.2 ± 0.3 °C. Da die binodale nicht mit der spinodalen Temperatur übereinstimmt, ist die Konzentration der Probe nichtkritisch.

Nach der Phasenseparation entstehen Grenzflächen zwischen Wasser- und PNIPAM-reichen Domänen. Im Falle von glatten Domänengrenzen ist ein Übergang in der Streufunktion von einer q^{-2} zu einer q^{-4} -Abhängigkeit zu erwarten [77, 81, 124]. Bei der Temperatur 33.4 °C zeigt sich eine intensive Vorwärtstreuung, die durch einen Porod-Exponenten von 5.1 charakterisiert ist. Die positiven Abweichungen von einem Wert von 4 weisen auf isotrope Zweiphasenstrukturen mit diffuser Grenzfläche [16] hin. Ein Porod-Exponent von 6 ist charakteristisch für eine perkolierende Struktur [75–77, 79, 93]. Der Sprung des Porod-Exponenten legt nahe, dass die kritische Temperatur zwischen 32.9 und 33.4 °C liegen muss. Tatsächlich nimmt die Transmission bei 33.3 °C ein Minimum an. Bei derselben Temperatur erreichen die Korrelationslänge und die Ornstein-Zernike-Amplitude ein endliches Maximum. Aufgrund der Beziehung $S_{OZ}^{-1} \propto \partial^2 \Delta G / \partial^2 \Phi > 0$ wird die Spinodale nicht erreicht. Diese Beobachtung deckt sich mit der theoretischen Vorhersage, nach der eine echte spinodale Thermodynamik in nichtkritischen Lösungen unterhalb von vier Raumdimensionen nicht auftreten kann. Die beobachtete Kritikalität wird als Pseudospinodale⁶ bezeichnet [217].

Die pseudospinodale Temperatur $T_{PS} = 33.3$ °C liegt zwischen der binodalen ($T_B = 32.2$ °C) und der spinodalen Temperatur ($T_S = 34.5$ °C). Es tritt an dieser Stelle die Frage auf inwiefern, die Pseudospinodale einen metastabilen oder instabilen Zustand darstellt. In der vereinfachten Datenanalyse wird der Zustand unterhalb der Phasenseparation einzig durch thermische Fluktuationen beschrieben. Diese Modell wurde auf einen möglichst großen Temperaturbereich angewandt, bei der Porod-Anteil vernachlässigt werden kann. Hieraus ergibt sich eine selbstkonsistent bestimmte kritische Temperatur von 33.1 °C als obere Grenze für den stabilen bzw. metastabilen Zustand und kann im Rahmen der experimentellen Unsicherheit mit der pseudospinodalen Temperatur identifiziert werden. Dies entspricht der theoretischen Vorhersage, nach der die Pseudospinodale den metastabilen von dem instabilen Zustand trennt [217]. In der unmittelbaren Umgebung der Spinodalen sind die thermischen Fluktuationen stark genug um die Barriere der Keimbildung zu überschreiten. Dies führt zu einer spontanen Keimbildung im gesamten System. An der Pseudospinodalen ist die Aktivierungsenergie vergleichbar mit der thermischen Energie. Dadurch wird der binodale und der spinodale Phasenübergang ununterscheidbar [25, 217].

Unmittelbar nach dem Übertritt der Pseudospinodalen zeigt sich eine Vorwärtstreuung, die durch einen Porod-Exponenten von über 5 charakterisiert ist. Dies zeigt, dass an der Pseudospinodalen keine Domänen mit glatten Grenzflächen entstehen. Die phasenseparierten Domänen besitzen eine perkulationsähnliche bikonti-

⁶Dieser Begriff unterscheidet sich von der gleichnamigen Verwendung in [41, 59, 60]

nuierliche Struktur. Im Unterschied zur klassischen Keimbildung bestehen Tropfen, die sich in der Nähe an der Pseudospinodalen bilden, aus einem diffusen Flickennmuster mit einer Ausdehnung, die vergleichbar mit der Korrelationslänge ist [172].

Aus der statischen Temperaturserie ergibt sich ein Sprung des Porod-Exponenten auf einen nahezu konstanten Wert von 4.4. Dies bedeutet, dass die Objekte eine kompaktere Form mit einer glatteren Oberfläche annehmen. Um zu entscheiden, ob diese Entwicklung durch einen langsamen Reifungsprozess oder durch einen transienten Vorgang bestimmt ist, wurden Neutronenstreu Kurven nach einem Temperatursprung von 20 auf 50 °C gemessen. Die kinetische Messung zeigt etwa 80 s nach dem Beginn des Experiments ebenfalls einen Sprung des Porod-Exponenten auf 5.3, der ein Rücksprung auf 4.5 innerhalb der nächsten 43 s folgt. Dies bedeutet, dass die transiente Perkulationsstruktur in fraktale Tropfen zerbricht. Die Existenz von transienten instabilen Perkulationsstrukturen unterhalb der klassischen Perkulationsschwelle wurde bereits mithilfe von Computersimulationen vorausgesagt [97, 98] und lichtmikroskopisch untersucht [46].

Die zeitliche Entwicklung der Phasenseparation wurde im Rahmen der dynamischen Skalenhypothese analysiert. In einer vereinfachten Datenanalyse wurde angenommen, dass die Domänen durch glatte Grenzflächen von einander separiert sind. Die kinetischen Exponenten, die sich in dieser Analyse für die intermediären ($a = 0.95$) und die späten Phase ($a = 1.74$) ergeben, stimmen jedoch nicht mit den theoretischen Vorhersagen überein. Für nichtkritische Mischungen ist ein kinetischer Exponent von $1/3$ zu erwarten. Dieser Exponent deutet auf einen diffusionsgetriebenen Mechanismus hin [27]. Bei diesem Mechanismus üben die Cluster Brownsche Molekularbewegungen aus. Bei Zusammenstößen zwischen zwei Clustern verschmelzen diese zu einem größeren Cluster.⁷

Liegt das Mischungsverhältnis oberhalb der Perkulationsschwelle (16%) [38, 77] sind hydrodynamische Effekte im späten Stadium zu erwarten. Oberflächenspannungen treiben die Flüssigkeit aus einem Teilgebiet mit einer großen Flächenkrümmung in ein Teilgebiet mit einer kleineren Flächenkrümmung. Dieser Siggia-Mechanismus wird durch einen kinetischen Exponenten von 1 charakterisiert [191]. Dies zeigt, dass die Annahme von glatten Grenzflächen ein völlig unzureichende Vereinfachung der Domänenstruktur ist, und dass die zeitliche Entwicklung der Phasenseparation sowohl durch die Porod-Amplitude als auch den Porod-Exponenten bestimmt ist.

In der erweiterten Analyse der kinetischen Messung wurde der Einfluss der Struktur der Domänen auf das Wachstum durch die Einführung eines effektiven kinetischen Exponenten a_{eff} berücksichtigt.

Die oben aufgeführten Wachstumsmodelle sind in diesem Fall nicht gültig, da ihre Anwendbarkeit auf flüssige Systeme nur in einer sehr nahen Umgebung des kriti-

⁷Dieser Binder-Stauffer Mechanismus führt zu demselben kinetischen Exponenten wie der Lifshitz-Slyozov-Wagner Prozess bzw. der Ostwaldreifung. In diesem Fall bewegen sich die Cluster nicht, sondern Atome oder Moleküle verdampfen von der Oberfläche kleinerer Cluster und kondensieren auf derjenigen von größeren Clustern.

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

schen Punktes gültig sind [78]. Für Temperatursprünge tief in das spinodale Gebiet können Trägheitseffekte eine Rolle spielen [78]. Basierend auf Skalenargumenten ergeben sich aus der Navier-Stokes Gleichung zwei weitere Wachstumsmoden [78], die Trägheitseffekte berücksichtigen. Für Konzentrationen unterhalb der Perkolationsschwelle wird ein kinetischer Exponent von $2/5$ und oberhalb einer von $2/3$ vorausgesagt. Beide Modelle sind durch ein große Reynoldszahlen charakterisiert. Theoretische Modelle, die den Einfluss der Trägheit und der Dissipation berücksichtigen, sagen einen kinetischen Exponenten von $4/7$ voraus [29, 114, 143, 193].

Der kinetische Exponent, der sich aus der Annahme von glatten Domänenoberflächen ergibt, liegt geringfügig unterhalb der Vorhersage für das Wachstumsverhalten eines zusammenhängenden Netzwerks. Die Struktur eines Netzwerkes ist jedoch nicht mit der Annahme von glatten Oberflächen verträglich. Eine allgemeinere Analyse zeigt, dass die kinetischen Exponenten von den Porod-Exponenten abhängen (3.25), und damit eine enge Verbindung zwischen der Entwicklung der Struktur und der Objektgröße besteht. Hieraus ergibt sich, dass der kinetische Exponent in der intermediären Phase zwischen $0,53$ und $0,57$ liegt. Diese Werte liegen zwischen den Vorhersagen für perkolierende und nichtperkolierende Netzwerke, welche sich weit vom kritischen Punkt entfernt befinden [78, 193].

Etwa 10 min nach dem Temperatursprung tritt ändert sich das Wachstumsverhalten der Domänen. Dieses ist in der späteren Phase durch eine schnellere Kinetik bestimmt, welche durch einen kinetischen Exponenten zwischen 1 und $1,8$ charakterisiert sind. Schnelle Wachstumsmoden mit einem kinetischen Exponenten von $3/2$ treten in der Regel nur auf, wenn Oberflächen von Probengefäßen entnetzt werden [88, 187, 202, 211, 224]. Aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen PNIPAM und Wasser ist es jedoch wahrscheinlicher, dass Gravitationseffekte im späten Entwicklungszyklus eine Rolle spielen. Während der intermediären Phase wachsen die Domänen. Ab einer kritischen Größe von $L_m \propto \sqrt{\sigma/g\Delta\rho}$ ist das Wachstum durch die Gravitation dominiert [191]. In diesem Fall ist eine exponentielle Zunahme der Domänengröße zu erwarten [77]. In Untersuchungen zum späten Stadium der spinodale Entmischung von Isobuttersäure und Wasser findet man jedoch experimentell einen kinetischen Exponenten 3 , der als Hinweis auf ein gravitationsgetriebenes Wachstum gewertet wird [39]. In dieser Arbeit wurde die Entwicklung des späten Entwicklungsstadiums unter drei Modellannahmen untersucht. Aus allen Modellannahmen ergeben sich kinetische Exponenten, die nur mit einem Ausfallen des Polymers aufgrund der Schwerkraft vereinbar sind.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden das kritische Verhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Wasserlösung und die Kinetik der Phasenseparation untersucht. Hierzu wurden temperatur- und zeitaufgelöst Neutronenkleinwinkelstreuexperimente durchgeführt.

Unterhalb der Phasenseparation zeigt die Lösung eindeutig ein kritisches Verhalten, welches durch die Fluktuationen des Ordnungsparameters bestimmt sind. For-

mal kann die Divergenz der Korrelationslänge und der osmotischen Kompressibilität durch allgemeine Potenzgesetze beschrieben werden. Die kritischen Exponenten sind mit $\gamma = 0.81$ und $\nu = 0.44$ kleiner als von der Molekularfeld Näherung vorausgesagt werden. Hierdurch ist eine Zuordnung zu einer Universalitätsklasse nicht möglich. Diese nichtklassischen kritischen Exponenten lassen sich möglicherweise durch ein Trikritikalität in der Nähe der Theta-Temperatur erklären.

Eine erweiterte Analyse zeigt, dass bis zu einer Temperatur von 31°C die Streudaten vollständig durch thermische Fluktuationen bestimmt sind, und die Volumenausschlusswechselwirkung vernachlässigt werden kann. Der Temperaturverlauf der Korrelationslänge und der Ornstein-Zernike-Amplitude lassen sich in diesem Temperaturintervall eher durch die Molekularfeld-Näherung als durch das Ising-Modell charakterisieren. Aus der Extrapolation ergibt sich eine spinodale Temperatur von 34.5°C . Da das osmotische Modul bereits bei kleineren Temperaturen ansteigt, ist die spinodale Temperatur für die untersuchte Probe von keiner physikalischen Relevanz.

Zwischen 31 und 33°C lässt sich der Einfluss der Volumenausschlusswechselwirkung feststellen. Diese wird durch ein verallgemeinertes Porod-Gesetz beschrieben. Unterhalb der Phasenseparation korrespondiert der Porod-Exponent mit der Flory-Exponent. Aus dem Verlauf des Flory-Exponenten folgt ein Übergang des Wassers von einem guten Lösungsmittel zu einem Theta-Lösungsmittel in dem betrachteten Temperaturintervall. Desweiteren führt die Analyse der kritischen Fluktuation zu kritischen Exponenten $\gamma = 0.44$ und $\nu = 0.38$. Diese sind mit der Molekularfeld-Näherung nicht vereinbar. Die Exponenten stehen möglicherweise in Beziehung zu einer Trikritikalität in der Nähe der Theta-Temperatur. Alternativ können die Exponenten auch als einen rudimentären Hinweis auf einen diskontinuierlichen Phasenübergang interpretiert werden, wie der bei einem Kollaps von einzelnen PNIPAM-Ketten in einer verdünnten Lösung auftritt.

Aus dem Abfall der Transmission der Neutronenstreudaten ergibt sich eine binodale Temperatur von etwa 32°C . Bei einer Temperatur von 33.3°C nimmt sowohl die Transmission als auch das osmotische Modul ein Minimum an. Diese pseudospinodale Temperatur liegt zwischen der binodalen und der spinodale Temperatur.

Generell wird die Entstehung von glatten Grenzflächen zwischen phasenseparierten Domänen durch einen Übergang von einer q^{-2} - zu einer q^{-4} -Streuung indiziert. Aus dem Sprung des Porod-Exponenten auf 5.1 bei 33.4°C folgt, dass die kritische Punkt der Phasentrennung unterhalb dieser Temperatur liegt und eine perkola-tionsähnliche Struktur entstehen muss. Die Pseudospinodale stellt damit den kritischen Punkt der Phasenseparation dar. Die durch Extrapolation bestimmten spinodale Temperatur besitzt jedoch keine physikalische Bedeutung.

Die Kinetik der Phasenseparation mit einer zeitaufgelösten Neutronenkleinwinkelstreuung nach einem tiefen Sprung in das Zweiphasengebiet untersucht. Aus der Analyse der Streudaten ergibt sich, dass die Phasenseparation in drei Stadien abläuft.

3 Phasenverhalten einer halbverdünnten PNIPAM-Lösung

In der frühen Phase der Entmischung bildet sich eine transiente perkolationsähnliche Struktur, welche anschließend in kleine Tropfen bzw. Cluster mit fraktalen Grenzflächen zerfällt. Der Einfluss der langsamen Glättung der Grenzflächen in der intermediären Phase wurde bei der Bestimmung der kinetischen Exponenten berücksichtigt. Der kinetische Exponent liegt in der intermediären Phase geringfügig unterhalb von $4/7$. Dies bedeutet, dass die Trägheitseffekte eine entscheidende Rolle spielen, welche für tiefe Temperatursprünge in ein Zweiphasengebiet zu erwarten sind. Das späte Stadium der Phasentrennung ist durch einen kinetischen Exponenten größer als eins charakterisiert. Dies bedeutet, dass die Entwicklung der phasenseparierten Struktur nicht alleine durch Oberflächenspannungen oder durch Fusion von Clustern nach dem Binder-Stauffer Mechanismus bestimmt sein kann. Es ist davon auszugehen, dass die Gravitation einen maßgeblichen Einfluss auf die strukturelle Entwicklung hat.

4 Phasenverhalten einer konzentrierten PNIPAM-Lösung

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel soll das Phasenverhalten und die Kinetik der Phasenseparation bei einer hochkonzentrierten PNIPAM-Lösung vorgestellt werden. Bei einer geringen Polymerkonzentration ist die Konfiguration von Polymerketten in einem guten Lösungsmittel maßgeblich durch die Volumenausschlusswechselwirkung bestimmt. Ändert sich die Qualität des Lösungsmittel von einer guten über ein Theta-Lösungsmittel in ein schlechtes Lösungsmittel, so kollabieren die Polymerketten zu einem Knäuel [226, 227, 229, 234]. Mit zunehmender Polymerkonzentration wird dies Wechselwirkung zwischen den Polymersegmenten immer stärker abgeschirmt, und eine hochkonzentrierte Polymerlösung einer Polymerschmelze ähnlicher wird [51, 197]. Desweiteren ist zu erwarten, dass die Struktur des Wassers durch die Polymerketten stark gestört. Generell können in einem Polymer-Wassersystem drei verschiedene Wasserzustände unterschieden werden: gebundenes Wasser, welches direkt mit den Polymerketten hydriert ist, assoziiertes Wasser, welches sich in der Umgebung der Polymerkette befindet und durch das gebundene Wasser beeinflusst wird und das freie Wasser, welches dieselben Eigenschaften besitzt wie reines Wasser [102, 105, 106]. Mithilfe der Moleklardynamik lässt sich die räumliche Verteilung von Wassermolekülen in der Nähe der hydrophilen und hydrophoben Gruppen von PNIPAM simulieren [200]. Für eine Lösung mit einem Gewichtsanteil von 25% PNIPAM befinden sich etwa 14% der Wassermoleküle in der Nähe der hydrophilen Gruppen, 35% in der Nähe von hydrophoben Gruppen und 51% sind freies Wasser. Mit zunehmende PNIPAM Konzentration nimmt der Anteil des Wassers um die Polymerkette zu. Im Falle von 50gew% PNIPAM befinden sich 25% des Wasser in der Nähe der hydrophilen Gruppen und 49% in der Nähe der hydrophoben Gruppen. Bezüglich des gebundenen Wassers erhöht sich der Anteil der Wassermoleküle, die an die hydrophobe Gruppe binden von 28 auf 34% [200]. Es ist zu erwarten, dass der enthalpische Beitrag an der Freien Enthalpie zunimmt. Aus kalorimetrischen Messungen an PNIPAM ergibt sich tatsächlich eine maximale Entmischungsenthalpie bei einem Gewichtsanteil von 35% [4].

Welchen Einfluss die höhere Packungsdichte auf das kritische Verhalten und die Kinetik der Phasentrennung hat, soll in diesem Kapitel untersucht werden.

4.2 Experimentelles

PNIPAM (Sigma-Aldrich) liegt als Granulat in Trockenform vor. Um eine homogene hochkonzentrierte Lösung zu erhalten, muss das Polymer mehrere Monate vor dem Experiment mit der erforderlichen Menge Wasser gemischt werden. Da das Polymer protoniert ist, muss D_2O als Lösungsmittel verwendet werden, um einen ausreichenden Kontrast für die Neutronenstreuung zu erzielen. Hierzu wurden 385 mg PNIPAM in 0.8 ml (880 mg) D_2O gelöst. Dies entspricht einer Konzentration von 480 mg/ml bzw. 30.4 gew.%. Nach der vollständigen Auflösung des Polymers ergibt sich bei Raumtemperatur eine klare zähflüssige Lösung.

Die Neutronenkleinwinkelstreuemesseungen wurden an der KWS2-Anlage des Jülich Center of Neutron Science (JCNS) an der Außenstellen des Forschungsreaktors FRM 2 in Garching durchgeführt. Unmittelbar vor dem Beginn der ersten Messung wurde die Polymerlösung zwischen zwei Quarzglasscheiben (Heraeus) mit jeweils 2 mm gefüllt. Als Abstandhalter diente ein O-Ring mit einer Dicke von etwa 1.6 mm. Zur eigentlichen Messung wurde die Probe zwischen den Glasscheiben in eine Halter montiert.

Als Probenumgebung diente ein sogenannter Zwiebelofen. Dieser verfügt sowohl über eine interne Kühlschlange und über eine interne Heizung. Zur Kontrolle der Temperatur innerhalb des Ofens ist dieser mit einem PT100 Widerstand ausgerüstet. Die Temperatur wird über einen Eurotherm-Regler gemessen. Die Kühlung des Ofens erfolgt durch einen Julabo-Thermostaten. Beide Geräte können durch das Messprogramm an der KWS2-Anlage gesteuert werden.

Um den Streuvektorenbereich von 0.08 bis 0.8 nm^{-1} abzudecken, wurde bei den Detektorabständen 1.69 bzw. 7.69 m.

Eine temperaturabhängige Messreihe wurde für 10, 13, 17, 20, 23, 27, 30, 31, 31.5, 32, 32.5, 33, 35.5, 34, 34.5, 35 und 38°C durchgeführt. Die Akkumulationszeit betrug für jede Messung sechs Minuten. Für den Wechsel zwischen den Detektorabständen wurde jeweils etwa sechs Minuten benötigt. Durch eine zusätzliche Dummy-Messung nach jedem Temperaturwechsel konnten mindestens sechs Minuten zum Äquilibrieren der Probe sichergestellt werden. Vor der temperaturabhängigen Messreihe wurden die Probe für etwa sechs Stunden in einem Kühlschrank gelagert.

Jeweils zwei separate Temperatursprünge von 29 auf 34°C wurden für die beiden Detektorabstände vorgenommen. Mithilfe der Aufzeichnungen der Temperatur innerhalb des Zwiebelofens ließ sich der Beginn des Temperatursprungs für beide Messreihen bestimmen. Hierdurch können die Streudaten der beiden Detektorabstände synchronisiert werden.

Die Abbildung 4.1 zeigt den gemessenen Temperaturverlauf innerhalb des Ofens nach einem Temperatursprung für die Detektorabstände 2 und 8 m.

4.3 Temperaturlaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

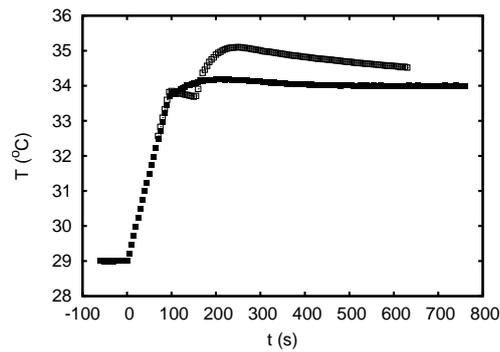


Abbildung 4.1: Temperaturverlauf innerhalb des Zwiebelofens nach einem Temperatursprung von 29 auf 34°C. Geschlossene Symbole stellen die Temperatur während des bei 8 und offene Symbole des bei 2 m Proben-Detektorabstand durchgeführten Experiments dar.

4.3 Temperaturlaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens einer konzentrierten PNIPAM-Lösung wurden Neutronenkleinwinkelstreuungen im Temperaturbereich zwischen 10 und 38°C für 17 verschiedene Temperaturen durchgeführt. Wie auch bei der Analyse der halbverdünnten PNIPAM Lösung wird davon ausgegangen, dass die Streuung unterhalb der LCST des PNIPAMs im wesentlichen durch thermische Fluktuationen bestimmt ist. Die Streukurven werden in diesem Fall durch eine Ornstein-Zernike Funktion beschrieben. Oberhalb der Phasenseparation ist eine intensive Vorwärtsstreuung zu erwarten. Dieser Streuung wird durch die Porod-Streuung beschrieben. Insgesamt ergibt sich als Streumodell der Ansatz (Gl. 3.16). Ein inkohärenter Hintergrund wurde in der Auswertung nicht berücksichtigt.

In der Abbildung 4.2a sind die Neutronenkleinwinkelstreudaten für alle gemessenen Kurven in doppeltlogarithmischer Darstellung wiedergegeben. Besonders auffällig ist, dass die Intensität der Streudaten für Streuvektoren größer als 0.8 nm^{-1} stärker abfallen als ein Potenzgesetz mit dem Exponenten -2. Bei tiefen Temperaturen zwischen 10 und 23°C tritt ein unerwarteter Anstieg der Streuintensität bei Streuvektoren kleiner als 0.06 nm^{-1} auf. Da der Grund für diese Abweichung nicht bekannt ist, erscheint es zweckmäßig die Daten nur im Intervall von 0.06 nm^{-1} bis 0.8 nm^{-1} auf thermische Fluktuationen hin zu untersuchen. Die Anpassung des mit der Auflösungsfunktion gefaltete Streumodells (Gl. 3.16) ist ebenfalls in der Abbildung 4.2a wiedergegeben. Im Temperaturintervall zwischen 10 und 23°C können die Messdaten oberhalb 0.1 nm^{-1} und für alle verbleibenden Temperaturen im gesamten ausgewählten Streuvektorenbereich also bis 0.8 nm^{-1} vollständig wiedergegeben werden. Unterhalb von 27 °C lassen sich die Streukurven vollständig durch thermische Fluktuationen beschreiben. Eine Anpassung eines inkohärenten Hintergrunds erwies sich nicht als erforderlich. Oberhalb von 30°C tritt zusätzlich eine Porod-Streuung in den Streudaten auf.

Die Abbildung 4.2b zeigt Neutronenstreuungen für ausgewählte Temperaturen.

4 Phasenverhalten einer konzentrierten PNIPAM-Lösung

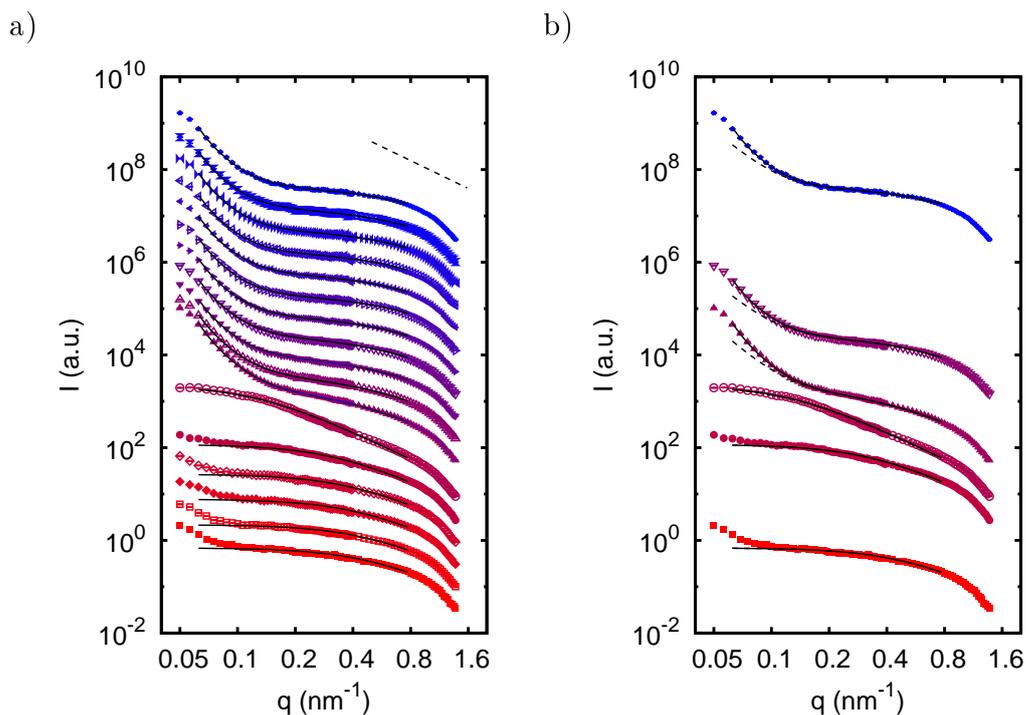


Abbildung 4.2: Neutronenkleinwinkelstreudaten in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die Daten sind skaliert. a) Streudaten für die folgenden Temperaturen (von unten nach oben) 10, 13, 17, 20, 23, 27, 30, 31, 31.5, 32, 32.5, 33, 33.5, 34, 34.5, 35 und 38°C. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen des mit der Auflösungsfunktion gefalteten Ornstein-Zernike Modells mit additiver Porod-Streuung (Gl. 3.16) dar. Die gestrichelte Linie deutet ein Potenzgesetz mit dem Exponenten -2 an. b) Streudaten für ausgewählte Temperaturen (von unten nach oben) 10, 23, 27, 30, 32 und 38°C. Die durchgezogenen Kurven stellen das mit der instrumentellen Auflösung gefaltete Modell (Gl. 3.16) dar. Das Modell ohne Faltung ist durch gestrichelten Kurven wiedergegeben.

Zusätzlich sind die gefalteten und die entfaltenen Modellfunktionen dargestellt. Auffallend ist, dass die Porod-Streuintensität bei kleinen Streuvektoren aufgrund der Faltung mit der Auflösungsfunktion überschätzt wird.

Die Abbildung 4.3a zeigt die Ornstein-Zernike Korrelationslänge ξ in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese besitzt ein Maximum bei einer Temperatur von 27°C, welche in der Nähe eines möglichen kritischen Punktes ist. Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge lässt sich sowohl für höhere als auch für tiefere Temperaturen als 27°C durch eine Potenzgesetz nach (Gl. 3.9) beschreiben. Hieraus ergibt sich für die tiefen Temperaturen eine kritische Temperatur von $T_c = 27.10 \pm 0.05^\circ\text{C}$ und einen kritischen Exponenten von $\nu = 0.26 \pm 0.02$. Für die hohen Temperaturen ergibt sich entsprechend $T_c = 26.87 \pm 0.08^\circ\text{C}$ und $\nu = 0.38 \pm 0.06$. Insgesamt ergibt sich eine kritische Temperatur von $T_c = 27.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Die kritische Temperatur ist deutlich kleiner als die LCST. Mittels Differenzieller Kalorimetrie ergibt sich für eine PNIPAM-Wassermischung mit derselben Massenfraktion eine Entmischungstemperatur von etwa 27.5 °C[4]. Dieser Wert für die kritische Temperatur ist etwas höher als der hier gemessene Wert. Die Autoren der genannten Studie entwickelten Modell

4.3 Temperaturaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

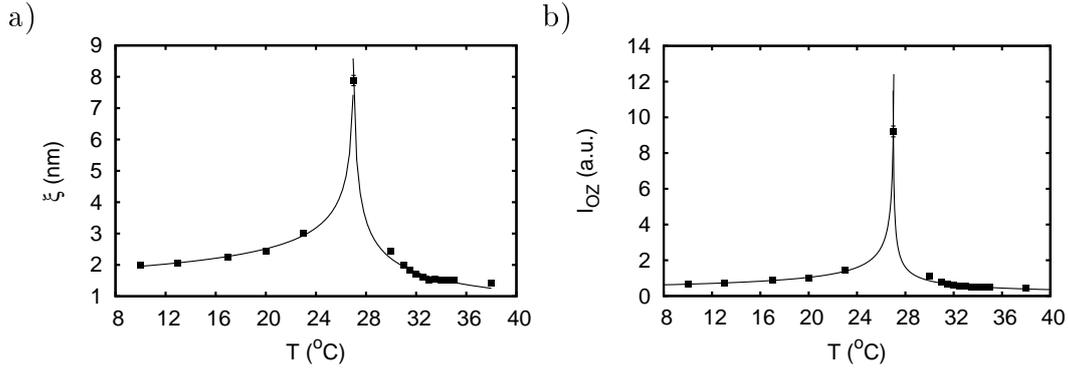


Abbildung 4.3: Ornstein-Zernike Korrelationslänge ξ und Amplitude I_{OZ} in Abhängigkeit von der Temperatur T . a) Korrelationslänge ξ . b) Amplitude I_{OZ} . Die durchgezogene Linien stellen jeweils Anpassungen eines Potenzgesetzes an dar.

für das $T - \Phi$ -Diagramm. Bezüglich dieses Diagramms fallen die gemessenen Entmischungstemperaturen der Autoren für Konzentrationen zwischen 20 und 40 gew.% systematisch höher als die berechneten aus. Jedoch ergibt sich nach dem genannten Modell eine Entmischungstemperatur von 27 °C. Diese Entmischungstemperatur ist offensichtlich identisch mit der vorliegenden kritischen Temperatur. Die kritischen Exponenten $\nu = 0.26 \pm 0.02$ (unterhalb der Phasenseparation) und $\nu = 0.38 \pm 0.06$ (oberhalb der Phasenseparation) lassen sich mit keiner bekannten Universalitätsklasse identifizieren.

Die Abbildung 4.3b zeigt die Ornstein-Zernike Amplitude I_{OZ} in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hier wird ein Maximum bei einer Temperatur von 27 °C erkenntlich. Die Temperaturabhängigkeit der Ornstein-Zernike Amplitude lässt sich ebenfalls links und rechts des Maximums durch ein Potenzgesetz (Gl. 3.10) beschreiben. Aus der Anpassung folgt eine kritische Temperatur von $T_C = 27.11 \pm 0.06$ °C (für $T < T_C$) und $T_C = 26.94 \pm 0.04$ °C (für $T > T_C$). Bei dieser Auswertung ist der Fehler der Temperaturmessung nicht berücksichtigt. Es wird jedoch angenommen, dass dieser bei etwa 0.1 K liegt. Insgesamt ergibt sich damit dieselbe kritische Temperatur von 27 °C. Für die tiefen Temperaturen ergibt sich ein kritischer Exponent von $\gamma = 0.52 \pm 0.05$ und für die hohen Temperaturen ein Exponent von $\gamma = 0.38 \pm 0.06$. Beide sind wesentlich kleiner als von der Molekularfeld-Näherung vorausgesagt und entsprechen keiner bekannten Universalitätsklasse. Möglicherweise lassen sich γ -Werte unter eins mit einem diskontinuierlichen Volumen-Phasenübergang identifizieren.¹ Aus beiden Zweigen ergibt sich insgesamt dieselbe kritische Temperatur, die bereits aus der Analyse der Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge folgt.

Als eine direkte Folgerung der Potenzgesetze (Gl. 3.9) und (Gl. 3.10) ist, dass die Ornstein-Zernike Amplitude näherungsweise quadratisch von der Korrelationslänge abhängt:

$$I_{OZ} \propto \xi^{\gamma/\nu} \approx \xi^2. \quad (4.1)$$

Unterhalb des Phasenübergangs ergibt sich $\gamma/\nu = 2$. Die quadratische Abhängigkeit $I_{OZ} \propto \xi^2$ zeigt, dass die Streuung unterhalb der Phasenseparation tatsächlich

¹Vergleiche hierzu die Diskussion in Kapitel 3).

4 Phasenverhalten einer konzentrierten PNIPAM-Lösung

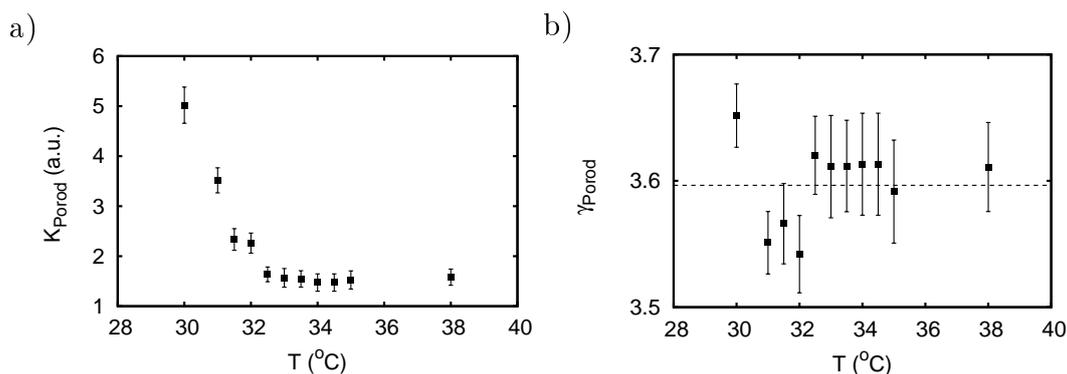


Abbildung 4.4: Porod-Amplitude K_{Porod} und Exponent γ_{Porod} für Temperaturen oberhalb von 30°C. a) Porod-Amplitude K_{Porod} . Daten sind skaliert. b) Porod-Exponent γ_{Porod} . Der Mittelwert des Porod-Exponenten ist durch eine Gerade dargestellt.

durch thermische Fluktuationen verursacht wird, obwohl die Werte für die Exponenten γ und ν die Grenzen aller Universalitätsklassen verletzen. Für Temperaturen, die oberhalb der Phasenseparation liegen, ergibt sich das Verhältnis $\gamma/\nu = 1$. Die Ornstein-Zernike Streuung als thermische Streuung zu interpretieren erscheint daher als fragwürdig.

Die Abbildung 4.4a zeigt die Porod-Amplitude K_{Porod} und die Abbildung 4.4b den Porod-Exponenten γ_{Porod} für Temperaturen oberhalb von 30°C. Der mittlere Porod-Exponent ist mit 3.60 ± 0.02 kleiner als vier. Die Streuung findet daher an fraktalen Oberflächen statt. Die Abnahme der Porod-Amplitude unterliegt im wesentlichen einem kinetischen Prozess. Die weitgehende Konstanz des Porod-Exponenten lässt auf eine selbstähnliche Entwicklung der Entmischungsstruktur schließen.

4.4 Zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Abbildung 4.5 stellt Neutronenstreuendaten für ausgewählte Zeitpunkte nach einem Temperatursprung von 29 auf 34°C dar. Nach etwa einer halben Minute ist eine intensive Vorwärtsstreuung mit einem charakteristischen q^{-4} -Verhalten unterhalb von 1.5 nm^{-1} feststellbar. Zwischen etwa 0.2 und 0.7 nm^{-1} nimmt die Streuintensität nach einem q^{-2} -Gesetz ab. Die Streuintensität für Streuvektoren oberhalb 0.8 nm^{-1} folgt keinem q^{-2} -Verhalten. Bei der Anpassung der Kurven wird deshalb nur der Streuvektorenbereich zwischen 0.06 bis 0.8 nm^{-1} zur Auswertung des Modells (Gl. 3.16) herangezogen. Die Faltung dieses Modells mit der instrumentellen Auflösung ist ebenfalls in der Abbildung 4.5 wiedergegeben. Die Daten zeigen, dass die q^{-2} -Abhängigkeit nur in den frühen Phasen nach dem Temperatursprung einen signifikanten Beitrag liefert. Nach etwa acht Minuten ist der Kurvenverlauf im mittleren Streuvektorenbereich nahezu konstant.

Die Abbildung 4.6a zeigt die Zeitabhängigkeit der Ornstein-Zernike Korrelationslänge ξ nach einem Temperatursprung von 29 auf 34°C. Deutlich zu erkennen ist, dass die Korrelationslänge innerhalb der ersten drei Minuten nach dem Temperatursprung

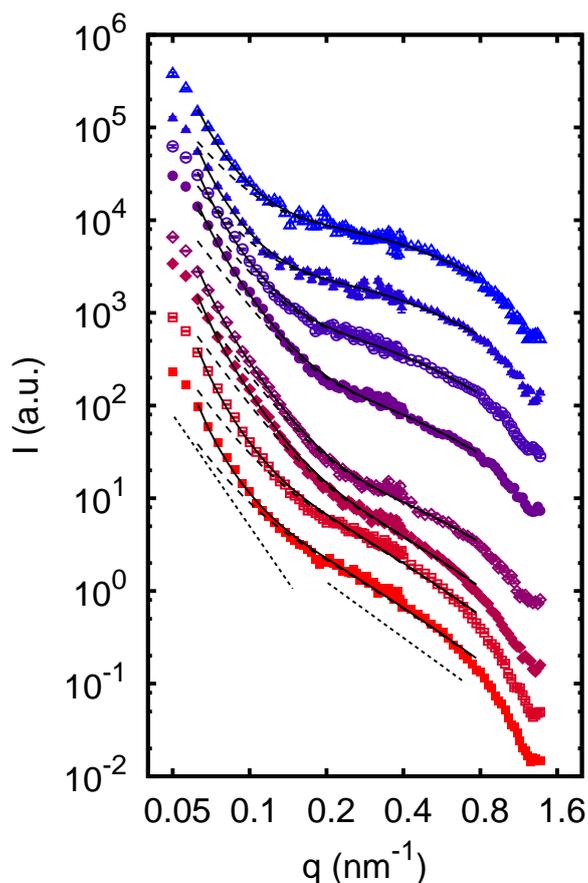


Abbildung 4.5: Neutronenkleinwinkelstreudaten nach einem Temperatursprung von 29 auf 34°C für die folgenden ausgewählten Zeitpunkte: 37, 64, 146, 255, 471, 964, 1925 und 3827 s (von unten nach oben). Die durchgezogenen Linien stellen eine Anpassung des mit der instrumentellen Auflösung gefalteten Modells (Gl. 3.16) dar. Die gestrichelten Kurven geben das Modell ohne Faltung wieder. Die punktierten Linien deuten Potenzgesetze mit den Exponenten -4 bzw. -2 an. Die Daten sind vertikal skaliert.

sehr schnell von 8.3 auf 2.7 nm relaxiert. Dieser schnellen Relaxation erfolgt eine wesentlich langsamere, die während der gesamten zur Verfügung stehenden Messzeit zu beobachten ist. Nach etwa 1.5 Stunden ist die Korrelationslänge auf etwa 2 nm abgefallen. Um die zeitliche Entwicklung quantitativ zu analysieren bietet sich eine Überlagerung von zwei exponentiellen Relaxationen an:

$$\xi(t) = \Delta\xi_1 \exp(-t/\tau_1) + \Delta\xi_2 \exp(-t/\tau_2) + \xi_\infty \quad (4.2)$$

Aus der Anpassung dieses Relaxationsmodells ergeben sich die Relaxationszeiten $\tau_1 = 59 \pm 14$ s und $\tau_2 = 30 \pm 7$ min sowie die asymptotische Korrelationslänge $\xi_\infty = 2.00 \pm 0.04$ nm.

Die zeitliche Entwicklung der Ornstein-Zernike-Amplitude I_{OZ} ist in der Abbildung 4.6b nach dem Temperatursprung wiedergegeben. Innerhalb der ersten Minute nimmt die Streuintensität und damit die isotherme Kompressibilität um etwa eine Größenordnung ab. Aus der Anpassung eines zu (Gl. 4.2) analogen Modells ergibt

4 Phasenverhalten einer konzentrierten PNIPAM-Lösung

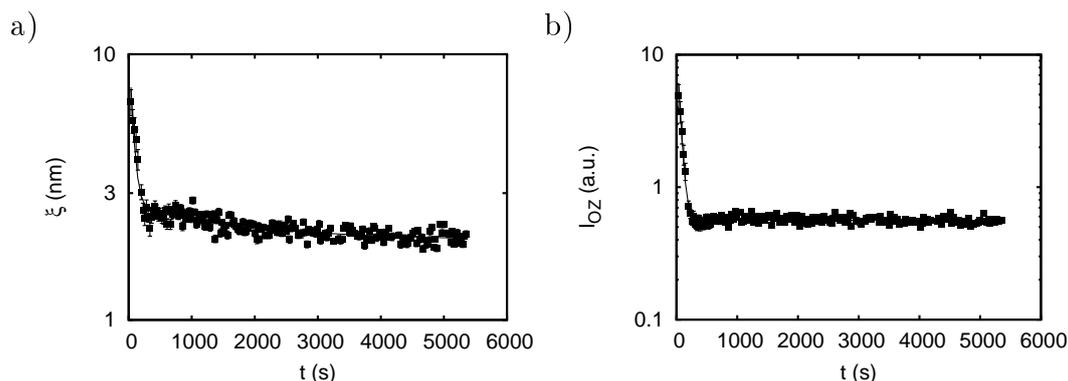


Abbildung 4.6: Zeitliche Entwicklung des Ornstein-Zernike Korrelationslänge ξ und der Amplitude I_{OZ} nach einem Temperatursprung von 29 auf 34°C. a) Korrelationslänge ξ . Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung des Relaxationsmodells (Gl. 4.2). b) Ornstein-Zernike Amplitude I_{OZ} . Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung eines zu (Gl. 4.2) analogen Relaxationsmodells.

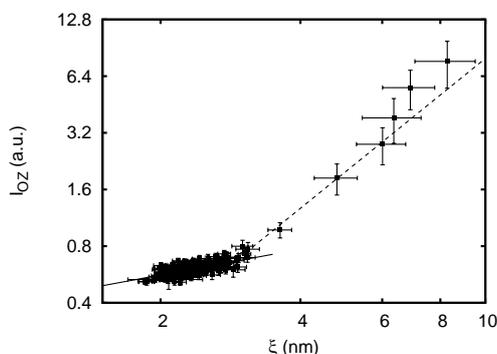


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Ornstein-Zernike Amplitude I_{OZ} von der Korrelationslänge ξ nach einem Temperatursprung von 29 auf 34°C in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die durchgehende Linie ist eine Anpassung eines allgemeinen Potenzgesetzes. Die gestrichelte Linie stellt eine Anpassung einer quadratischen Funktion dar.

sich nur eine Relaxationszeit von $\tau = 46 \pm 7$ s.

Der Vergleich der Zeitabhängigkeit von ξ und I_{OZ} zeigt, dass die Proportionalität $I_{OZ} \approx \xi^2$ während des Phasenübergangs nicht exakt erfüllt sein kann. Es wird deshalb die Abhängigkeit von I_{OZ} und ξ während des Übergangs betrachtet. Diese Abhängigkeit ist in der Abbildung 4.7 dargestellt. In der frühen Phase der Entmischung besteht eine näherungsweise quadratische Abhängigkeit der Streuintensität I_{OZ} von der Korrelationslänge ξ . Dies bedeutet, dass die beobachtete Streuung tatsächlich von thermischen Fluktuationen hervorgerufen wird. Für die späteren Entwicklungsstadien ergibt sich mit $\gamma/\nu = 0.45 \pm 0.05$ ein wesentlich geringer Exponent für das Potenzgesetz (Gl. 4.1).

In der Abbildung 4.8a ist die zeitliche Entwicklung der Porod-Amplitude K_{Porod} wiedergegeben. Qualitativ lassen sich etwa drei Entwicklungsstadien feststellen. In der frühen etwa zwei Minuten andauernden Phase nimmt die Porod-Amplitude aufgrund der Entstehung von Grenzflächen zwischen polymer- und wasserhaltigen Do-

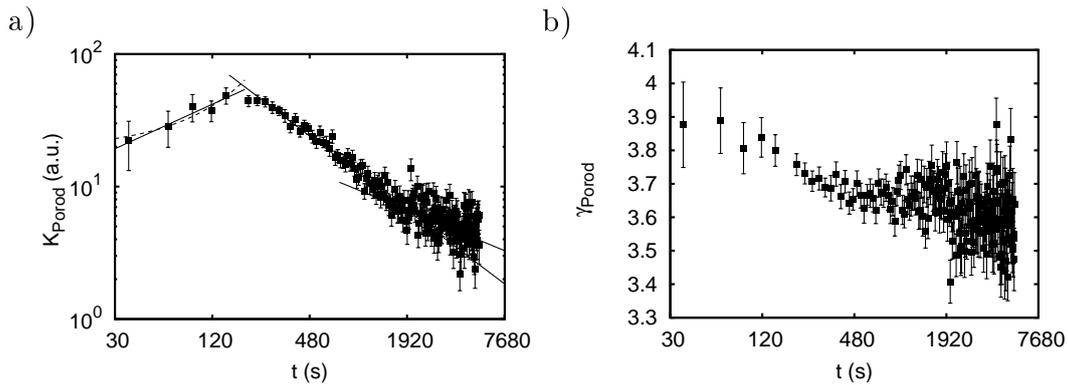


Abbildung 4.8: Porod-Amplitude K_{Porod} und Exponent γ_{Porod} in Abhängigkeit von der Zeit nach einem Temperatursprung von 29 auf 34°C. a) Porod-Amplitude K_{Porod} in doppelt-logarithmischer Darstellung: Die durchgezogenen Linien stellen jeweils Potenzgesetze dar. Die gestrichelte Linie ist eine Anpassung einer Exponentialfunktion. b) Porod-Exponent γ_{Porod} .

mänen zu. Die Zunahme des Porod-Exponenten kann sowohl durch ein Potenzgesetz als auch ein Exponentialgesetz beschrieben werden. Aus dem exponentiellen Ansatz ergibt sich eine Wachstumsrate von $1.08 \pm 0.19 \text{ min}^{-1}$. Die Anpassung eines Potenzgesetzes nach (Gl. 3.25) ergibt einen formalen kinetischen Exponenten von $a_1 = -1.6 \pm 0.4$. Während einer intermediären Phase zwischen drei Minuten und einer halben Stunde nimmt die Porod-Amplitude zunächst schnell ab. Während der anschließenden späten Phase ist die Abnahme der Porod-Amplitude wesentlich langsamer und nähert sich einem konstanten Wert. Wie aus der doppeltlogarithmischen Darstellung der Daten zu erkennen ist, unterliegt die zeitliche Entwicklung der Porod-Amplitude in allen drei Phasen jeweils einem Potenzgesetz (Gl. 3.25). Aus der zweiten intermediären Phase ergibt sich ein kinetischer Exponent von $a_2 = 0.95 \pm 0.04$. Dieser Exponent liegt in der Nähe von eins. Dies bedeutet, dass die zeitliche Entwicklung der phasenseparierten Struktur durch Oberflächenspannungen getrieben sein muss [191]. Für die Spätphase ergibt sich ein kinetischer Exponent von $a_3 = 0.27 \pm 0.11$. Dieser Wert liegt in der Nähe von $1/3$ welcher mit der Ostwaldreifung oder dem Binder-Stauffer Mechanismus korrespondiert.

Der Porod-Exponent in Abbildung 4.8b ist während der Frühphase der Phasenseparation kleiner als vier. Es ist daher anzunehmen dass die Domänen von fraktalen Grenzflächen separiert sind.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden das Phasenverhalten und die Kinetik der Phasenseparation in eine 30 gew.% PNIPAM-Wasserlösung mithilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht.

Alle Streudaten der gesamten Messreihe zeigen einen unerwarteten Abfall der Streuintensität bei Streuvektoren, die größer als 0.8 nm^{-1} sind. Da dieser Abfall

4 Phasenverhalten einer konzentrierten PNIPAM-Lösung

nicht durch ein geeignetes physikalisches Modell beschrieben werden kann, wird dieser Bereich nicht zur Datenanalyse herangezogen.

Unterhalb von 27 °C lassen sich die Daten vollständig durch einen Ornstein-Zernike Ansatz beschreiben. Sowohl die Korrelationslänge als auch die Ornstein-Zernike-Amplitude divergieren bei einer Temperatur von etwa 27 °C. Das kritische Verhalten der beiden Größen wird durch Potenzgesetze beschrieben. Für die Korrelationslänge ergibt sich ein kritischer Exponent von $\nu = 0.26$ und für die Ornstein-Zernike-Amplitude und damit der isothermen Kompressibilität ergibt sich $\gamma = 0.52$. Beide Exponenten sind nur etwa halb so groß wie von der Molekularfeld-Näherung oder anderen Universalitätsklassen vorhergesagt wird. Aus dem Verhältnis $\gamma/\nu = 2$ folgt jedoch, dass die Ornstein-Zernike Streuung dennoch auf thermische Fluktuationen zurückzuführen ist. Die beobachteten kritischen Exponenten können möglicherweise im Rahmen einer Trikritikalität oder eines rudimentären diskontinuierlichen Volumen-Phasenübergangs interpretiert werden. Diese Diskussion wurde bereits in Kapitel 3 vertieft geführt.

Oberhalb von 27 °C lassen sich die Streudaten durch eine Summe aus einem Ornstein-Zernike-Ausdruck und einem allgemeinen Potenzgesetz („verallgemeinertes Porod-Gesetz“) beschreiben. Die Temperaturabhängigkeit der Ornstein-Zernike-Amplitude und der Korrelationslänge werden beide durch denselben kritischen Exponenten 0.38 charakterisiert. Da in diesem Fall die Beziehung $\gamma/\nu \approx 2$ deutlich verletzt ist, kann die Ornstein-Zernike-Streuung nicht durch thermischen Fluktuationen verursacht werden.

Für Temperaturen oberhalb von 30°C wird eine intensive Porod-Streuung bei kleinen Streuvektoren festgestellt. Die Analyse des Exponenten zeigt, dass Aggregate mit fraktaler Dimension auf großen Längenskalen entstehen.

Zur Untersuchung der Kinetik des Phasenübergangs wurden zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuungen nach einem Temperatursprung in das Zweiphasengebiet aufgenommen. Auch in diesem Fall lassen sich die Daten durch eine Überlagerung eines Ornstein-Zernike-Ausdrucks und einer Porod-Streuung analysiert. Der Entmischungsvorgang vollzieht sich in drei Phasen. In der ersten Phase nimmt die Porod-Streuung aufgrund der Bildung von Inhomogenitäten auf großen Längenskalen zu. Die Entstehung der Grenzflächen unterliegt näherungsweise einem exponentiellen Vorgang mit einer Wachstumsrate von etwa $R = 1 \text{ min}^{-1}$. Das exponentielle Wachstum der Grenzflächen wird von einer Relaxation der Ornstein-Zernike-Amplitude und Korrelationslänge begleitet. Die hierfür charakteristische Relaxationszeit liegt zwischen 50 und 60 s und entspricht damit der Wachstumsrate der Grenzfläche und damit der Bildung von Domänen. Die quadratische Abhängigkeit der Ornstein-Zernike-Amplitude von der Korrelationslänge bleibt während dieses frühen Stadiums erhalten. Alternative lässt sich die Zunahme der Porod-Amplitude formal auch durch ein Potenzgesetz beschreiben. Der Porod-Exponent ist in diesem Zeitfenster kleiner als vier. Die Domänen sind daher durch fraktale Grenzflächen von einander getrennt.

Das intermediäre Entwicklungsstadium dauert etwa von der dritten Minute bis zu einer halben Stunde. Die Entwicklung des Systems ist nun durch Oberflächenspannungen getrieben, welcher zu einer t^{-1} -Abhängigkeit der Porod-Amplitude führt [191]. Diese Abhängigkeit ist mit dem experimentell bestimmten kinetischen Exponenten von 0.95 verträglich.

Die Spätphase lässt sich durch einen kinetischen Exponenten von 0.27 ± 0.11 charakterisieren. Dieser Exponent spricht für einen Reifungsvorgang nach dem Binder-Stauffer Mechanismus. Hierbei fusionieren Tropfen, die der Brownschen Molekularbewegung unterliegen miteinander. Der hierfür charakteristische kinetische Exponent von $1/3$ unterscheidet sich nicht von demjenigen der Ostwald-Reifung.²

Neben der offensichtlichen Entwicklung der Strukturen auf großen Längenskalen lässt sich während der intermediären im Gegensatz zur isothermen Kompressibilität eine weitere Relaxation der Korrelationslänge mit einer Relaxationszeit etwa 30 min festzustellen. Diese Beobachtung zeigt, dass die Relaxationsvorgänge der Korrelationslänge und der isothermen Kompressibilität von einander entkoppelt sind. Eine detailliertere Betrachtung zeigt, dass die erwartete quadratische Abhängigkeit der Ornstein-Zernike-Amplitude und der Korrelationslänge verletzt ist. Daher kann die Ornstein-Zernike-Streuung nicht vollständig durch thermischen Fluktuationen bestimmt sein.

²Siehe auch die Diskussion in Kapitel. 3.

4 *Phasenverhalten einer konzentrierten PNIPAM-Lösung*

5 PNIPAM-Gel

5.1 Einleitung und Modellierung

Thermoresponsive Hydrogele sind verlinkte Polymernetzwerke, die je nach Umgebungstemperatur, Wasser binden. Bereits durch kleine thermische Veränderungen treten Konformationsänderungen innerhalb des polymeren Netzwerks auf. Hierin liegt ihre Bedeutung für potenzielle Anwendungen wie thermosensitiven Oberflächen, Lösungsmittelselektion oder zur Verkapselung von Arzneimitteln [158, 194]. Die Polymerketten können durch chemische kovalente Bindungen, physikalisch durch Verschlaufungen oder durch attraktive Wechselwirkung zwischen den Ketten verknüpft werden. Wässrige Lösungen aus reinem PNIPAM, wie sie in den beiden Kapiteln (Kapitel 3) und (Kapitel 4) untersucht wurden, besitzen diese Möglichkeit zur physikalischen Verlinkung der Polymerketten nicht.

Physikalisch verlinkte PNIPAM-Gele können durch Einführung von hydrophoben Endgruppen erzeugt werden. Im Falle des Triblock Copolymers P(S-b-NIPAM-b-S) ist der PNIPAM-Block von zwei hydrophoben Polystyrol-Blöcken umgeben. Durch das Quellen des mittleren PNIPAM-Blocks in einer wässrigen Umgebung bildet sich ein physikalisch verlinktes Hydrogel. Hierbei werden die Verbindungen zwischen den Polymerketten durch die Aggregation der Polystyrol-Gruppen gebildet. Triblocke mit einem geringen PS-Anteil bilden in der Regel kugelförmige Aggregate. Mit zunehmendem PS-Anteil in dem Triblock bilden sich auch zylindrische, bikontinuierliche (gyroide) und schließlich lamellare Strukturen [154]. Das Quellverhalten des Triblocks wird maßgeblich durch seine Struktur bestimmt. Triblocke, die kugelförmige Aggregate bilden, zeigen ein drei- bis fünffach ausgeprägteres Quellverhalten als Triblocke mit zylindrischer oder gyroider Morphologie. Bei lamellar strukturierten Triblocke wird die Diffusion von Wasser durch Polystyrol Schichten behindert, wodurch die Quellung völlig unterbunden wird [154].

Ein ausgeprägtes Quellverhalten kann offensichtlich nur mit kurzen hydrophoben Endgruppen erreicht werden. Auf den ersten Blick erscheint das PNIPAM-Homopolymer diese Bedingung in idealer Weise zu erfüllen. Jedoch kann diese, wie oben dargelegt wurde, kein Gel bilden. Es wird deshalb ein PNIPAM-Polymer gewählt, welches an beiden Kettenenden durch n-Buthyltricarboxylat (nbc-PNIPAM) als hydrophobe Endgruppe terminiert ist. Die chemische Struktur dieses Polymers ist in der Abbildung 5.1 dargestellt. Das Polymer besteht aus zwei spiegelsymmetrisch aufgebauten PNIPAM-Ketten mit jeweils etwa 86 Monomeren. Diese sind über einen Styrolblock miteinander verbunden, und an beiden Kettenenden mit einer n-Buthyltricarboxylat-Gruppe terminiert. Dieses Polymer wurde in der Arbeitsgruppe

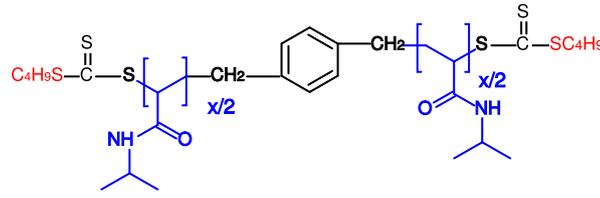


Abbildung 5.1: Chemische Strukturformel von nbc-PNIPAM ($x = 172$) nach [216].

von Prof. A. Laschewsky (Potsdam) mittels der RAFT-Synthese synthetisiert.¹ Das Molekulargewicht M_N des Polymers liegt zwischen 39 und 42.5 g mol^{-1} [216].

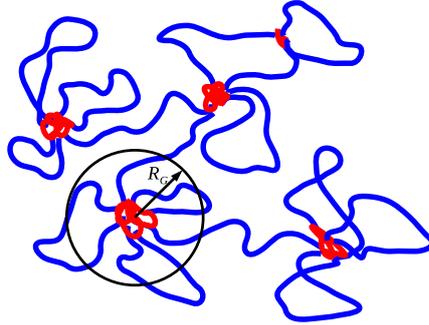


Abbildung 5.2: Netzwerk eines über Endgruppen physikalisch verlinkten Gels.

Die Abbildung 5.2 zeigt ein Modell des durch hydrophobe Endgruppen verlinkten Gels. Da nbc-PNIPAM einen Übergang von einem Triblock Copolymer zu einem Homopolymer darstellt, lässt sich die Mikrostruktur des Netzwerks auf zwei unterschiedliche Weisen interpretieren: Aus der Sicht eines in Wasser gelösten Homopolymers sind die Aggregate der hydrophoben Endgruppen Defekte innerhalb der Polymerlösung. Demnach sollte sich die Mikrostruktur des Gels als eine ideale Polymerlösung beschreiben lassen, die durch die Defekte gestört wird. Die Streuung an einer idealen Polymerlösung ist lediglich durch thermische Fluktuationen bestimmt, die sich mithilfe eines Ornstein-Zernike Ausdrucks (Gl. 3.7) beschreiben lassen. In einem Gel sind Polymerketten jedoch an Verbindungsstellen miteinander statisch verbunden. Die Verbindungsstellen stellen statische Inhomogenitäten in der Lösung dar. In der Umgebung der Verbindungsstellen ist die Polymerkonzentration höher als in der restlichen Lösung [15, 95, 134, 136]. Allgemein setzt sich die gesamte Streuung $I(q)$ in einem Gel aus einem Beitrag der thermische Fluktuationen $I_{Fluk}(q)$ und einem Beitrag der statische Inhomogenitäten $\Delta I(q)$

$$I(q) = I_{Fluk}(q) + \Delta I(q) \quad (5.1)$$

zusammen. Die zusätzliche Streuung an den Inhomogenitäten lässt sich häufig durch ein Guinier-Gesetz darstellen [55, 95, 134–136]:

$$\Delta I(q) = I_G \exp(-R_G^2 q^2 / 3). \quad (5.2)$$

In (Gl. 5.2) ist I_G die Guinier-Amplitude und R_G der Gyrationradius.

¹Reversible addition fragmentation chain transfer.

Ein alternativer Ansatz beruht auf der Debye-Bueche-Streuung. Diese wird im Gegensatz zur Ornstein-Zernike-Streuung nicht durch thermische Fluktuationen sondern durch Streuung an statischen Inhomogenitäten hervorgerufen [52, 53]. Diese statischen Fluktuationen sind durch eine exponentielle Korrelationsfunktion bestimmt. Hieraus ergibt sich mittels Fouriertransformation das Debye-Bueche Streugesetz:

$$I(q) = \frac{I_{DB}}{(1 + (\xi q)^2)^2} \quad (5.3)$$

$$I_{DB} \propto \xi^3 \langle \Delta \rho_{SLD}^2 \rangle. \quad (5.4)$$

Die Streuamplitude I_{DB} hängt von den statischen Fluktuationen der Streulängendichte ρ_{SLD} und dem Volumen ξ^3 der Inhomogenitäten ab. Für hohe Streuvektoren geht (Gl. 5.4) offensichtlich in ein q^{-4} -Streuung über.

Das nbc-PNIPAM ist einen Spezialfall eines Triblock Copolymers mit sehr kurzen hydrophoben Endblöcken dar. Für PNIPAM-basierte Triblock Copolymere mit einem hydrophoben Endblöcken aus Polystryol oder einem modifizierten Polyethylenoxid (tel-PEO) ist bekannt, dass diese in einer wässrigen Umgebung Kern-Schale-Mizellen bilden [1, 117]. Für den Kern wird in der Regel eine homogene Verteilung hydrophoben Polymers angenommen. Die Mizellenschale ist in der Regel inhomogen und wird häufig durch einen algebraischen [67–70] oder gaußförmigen [13, 35, 36, 130, 161, 162, 164, 198] radialen Abfall des Schalenpolymers beschrieben.² Die Streuung am Kern der Mizelle führt, ähnlich wie die Debye-Bueche Streuung, zu einem q^{-4} -Verhalten mit zusätzlichen Oszillationen bei großen Streuvektoren.

Desweiteren könnte das Gel aus der Abbildung 5.2 als eine dicht gepackte Ansammlung von Sternpolymeren aufgefasst werden. Die Streuung an einem Sternpolymer wird häufig durch eine Überlagerung eines Guinier-Gesetzes bei kleinen und mit einer algebraischen Abhängigkeit bei großen q -Werten beschrieben werden [18–20, 56, 126].

5.2 Experimentelles

Das nbc-PNIPAM liegt zunächst als gefriergetrocknens Pulver vor. Dieses besitzt eine sehr geringe Dichte. Ein homogenes hochkonzentriertes Gel lässt sich das Polymer nicht direkt durch Mischen mit Wasser herstellen. Um das Volumen des Pulvers zu verringern wurden in einem ersten Schritt 266 mg des Polymer mit 20 Tropfen Aceton (319 mg) in einem Gefäß gemischt. Nach zehn Tagen wurde das Gefäß geöffnet, sodass das Aceton verdunsten konnte. Dieser Vorgang dauerte etwa drei Tage und wurde durch regelmäßiges Wiegen überprüft. Etwa eine Woche vor dem Beginn des Experiments wurde der eingetrockneten Substanz 626 mg D₂O zugegeben. Das Gel besitzt demnach einen Polymeranteil von 30 gew.%.

²Siehe Kapitel 6.

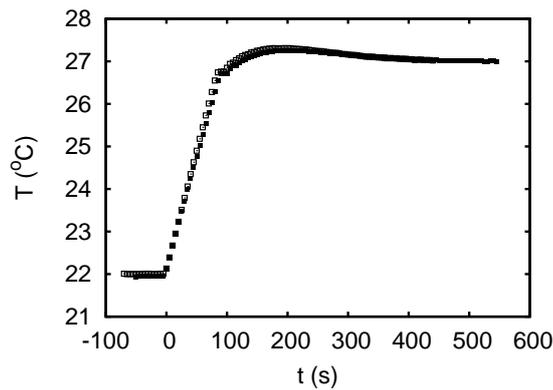


Abbildung 5.3: Temperatur innerhalb des Zwiebelofens während einem Temperatursprungs von 22 auf 27°C für 7.69 m (geschlossene Quadrate) und 1.69 m (offene Quadrate).

Der experimentelle Aufbau der Probenumgebung und Durchführung des Experiments wird eingehender in Kapitel 2 bzw. Kapitel 4 beschrieben. Zwei separate Temperatursprünge von 22 auf 27°C wurden bei den Detektorabständen 1.69 und 7.69 m aufgenommen. Mithilfe der Temperaturaufzeichnung (Abbildung 5.3) innerhalb des Zwiebelofens wurden die Startzeitpunkte der Temperatursprünge bestimmt.

5.3 Temperaturlaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

In diesem Abschnitt wird der Phasenübergang des PNIPAM-Gels untersucht. Hierzu wurden temperaturlaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuungen im Temperaturintervall von 10 bis 33°C durchgeführt.

5.3.1 Untersuchung des Phasenübergangs mit dem Guinier-Debye-Bueche Modell

Die Abbildung 5.4 zeigt Neutronenstreuungen für ausgewählte Temperaturen. Unterhalb von 23°C ist die Streuintensität für kleine Streuvektoren nahezu konstant. Oberhalb von 0.3 nm^{-1} nimmt die Intensität mit einem $q^{-2.5}$ -Verhalten ab. Die Streuung kann daher nicht durch einen Ornstein-Zernike Ansatz beschrieben werden, da diese von statischen Inhomogenitäten hervorgerufen wird. Desweiteren ist die beobachtete q -Abhängigkeit nicht mit der Debye-Bueche Streuung verträglich ist. Dieser Streuvektorbereich wird deshalb mithilfe eines Guinier-Gesetz (Gl. 5.2) modelliert. Oberhalb von 1 nm^{-1} fällt die Intensität der Streuung sehr schnell ab. Möglicherweise ist dies auf die endliche Ausdehnung der Polymerketten [171] zurückzuführen. Dieser Bereich wird zur Analyse der Streudaten nicht herangezogen. Bei den Temperaturen von 26 °C tritt eine intensive Vorwärtsstreuung auf. Die charakteristische q^{-4} -Abhängigkeit erstreckt sich über nahezu den gesamten q -Bereich. Mit weiter zunehmender Temperatur wird der Kurvenverlauf oberhalb von 0.3 nm^{-1} flacher. Bei einer Temperatur von 33°C ist der Verlauf in diesem Bereich schließlich durch ein $q^{-1.5}$ -Verhalten bestimmt.

5.3 Temperatur aufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

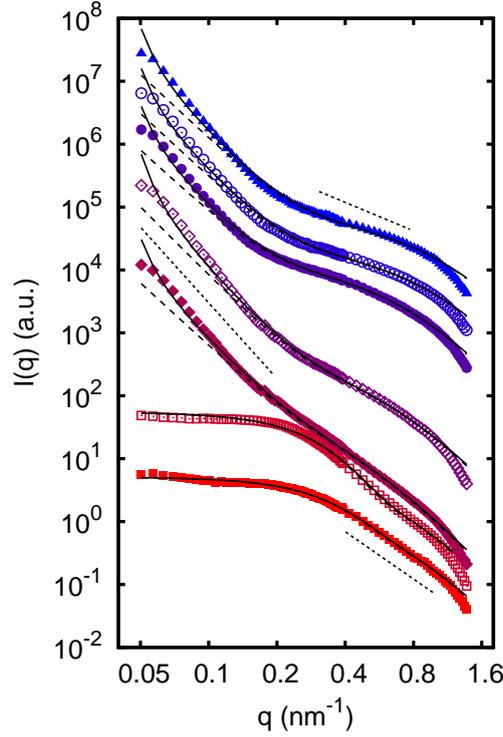


Abbildung 5.4: Temperaturabhängige Neutronenkleinwinkelstreuukurven für ein nb-PNIPAM-Gel in doppeltlogarithmischer Darstellung für ausgewählte Temperaturen: 10, 23, 26, 28, 30, 32 und 33°C (von unten nach oben). Die durchgezogene Linien stellen Anpassungen des mit der instrumentellen Auflösung gefalteten Modells (Gl. 5.5) inklusive einer additiven Porod-Streuung dar. Zur Anpassung sind nur Daten bis 0.8 nm⁻¹ berücksichtigt. Die gestrichelten Linien stellen das Modell ohne Faltung dar. Punktierte Linien deuten Potenzgesetze mit den Exponenten -4, -2.5, und -1.5 an. Die Daten sind vertikal skaliert.

Unterhalb von 23°C lassen sich die Streudaten durch eine Überlagerung eines Guinier- und eines Debye-Bueche Streugesetzes

$$I(q) = I_G \exp(-R_G^2 q^2 / 3) + \frac{I_{DB}}{(1 + (\xi q)^2)^2} \quad (5.5)$$

beschreiben. Aufgrund des schnellen Abfalls der Streuintensität bei hohen q -Werten wird die Anpassung der Kurven auf q -Werte unterhalb von 1 nm⁻¹ beschränkt. Ab einer Temperatur von 26°C muss zusätzlich die Porod-Streuung berücksichtigt werden. Die experimentellen Streukurven zeigen einen steileren Anstieg der Streuintensität als die zugrunde liegende Modellfunktion. Dieser Effekt ist durch den Einfluss der instrumentellen Auflösung zurückzuführen und wird in Kapitel 6 und [14, 163] näher erklärt.

Die Abbildung 5.5a zeigt die Temperaturabhängigkeit des Gyrationradius R_G und der Debye-Bueche Korrelationslänge ξ . Die Debye-Bueche Korrelationslänge liegt mit Ausnahme eines geringfügigen Anstiegs zwischen 23 und 27°C bei 1.4 nm und ist daher nahezu temperaturunabhängig. Anders verhält sich die Temperatur-

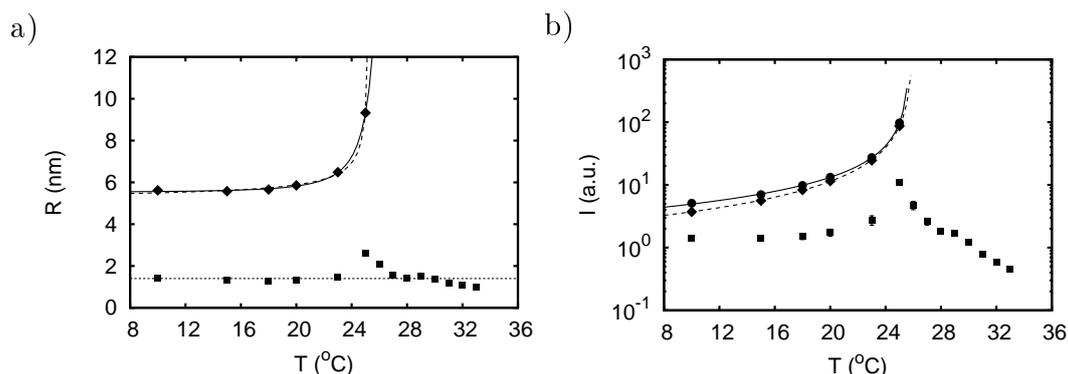


Abbildung 5.5: Guinier- und Debye-Bueche Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur des nbc-PNIPAM-Gels. a) Gyrationradius R_G (Rauten) und Debye-Bueche Korrelationslänge ξ (Quadrate). Die gestrichene Kurve stellt eine freie und die durchgezogene Kurve eine Anpassung im Rahmen des Ising-Modells an den Temperaturverlauf des Gyrationradius nach (Gl. 5.6) dar. Die gepunktete Linie ist der Mittelwert der Debye-Bueche Korrelationslänge ohne Berücksichtigung der Messwerte von 26 und 27 °C. b) Guinier- I_G (Rauten), Debye-Bueche-Intensität I_{DB} (Quadrate) und deren Gesamtintensität $I_G + I_{DB}$ (Kreise). Die gestrichene Kurve ist eine Anpassung eines zu (Gl. 3.10) analogen Potenzgesetzes an die Guinier-Intensität I_G und die durchgezogene Kurve eine Anpassung an die Gesamtintensität $I_G + I_{DB}$.

abhängigkeit des Gyrationradius. Bei Raumtemperatur und darunter ist der Gyrationradius nahezu konstant bei 5.5 nm. Mit zunehmender Temperatur steigt dieser an. Diese Beobachtung steht im deutlichen Kontrast zu der Erfahrung von einzelnen PNIPAM-Ketten in einer wässrigen Lösung. Bei diesen nimmt der Gyration- und der hydrodynamische Radius mit zunehmender Temperatur unterhalb der LCST ab [72, 228, 229]. Wie die Abbildung 5.2 zeigt, kann der Gyrationradius als Ausdehnung einer statischen Verzerrungen im Netzwerk verstanden werden, welcher von den Verbindungsstellen zwischen Polymerketten ausgeht. Die Zunahme des Gyrationradius unterhalb der Phasenseparation steht möglicherweise mit der kritischen Zunahme von thermischen Fluktuationen der Konzentration in Verbindung. In der unmittelbaren Umgebung eines kritischen Punktes wird die Streuung durch thermischen Fluktuationen dominiert. Hierbei divergiert die Korrelationslänge und die isotherme Kompressibilität, die sich in der Divergenz der Streuintensität widerspiegelt. Durch die Divergenz der Korrelationslänge erscheint der aus der mittels Kurvenanpassung bestimmte Gyrationradius größer als der “eigentliche” Gyrationradius. Für kleine q -Werte ergibt sich aus dem Guinier-Gesetz ein Ornstein-Zernike-artiger Ausdruck.³ Es ist daher anzunehmen, dass die Guinier-Streuung sensitiv auf thermischen Fluktuationen ist. Um dies näher zu untersuchen, wird der Gyrationradius in einen unkritischen “regulären” und einen kritischen Anteil, der im Wesentlichen der Ornstein-Zernike-Korrelationslänge zuzurechnen ist, zerlegt:

$$R_G = R_{G0} + \xi_{OZ} = R_{G0} + \text{konst.} |T - T_c|^{-\nu}. \quad (5.6)$$

Aus der freien Anpassung ergibt sich ein “regulärer” Gyrationradius von $R_{G0} =$

³Das Guinier-Gesetz lässt sich für kleine q -Werte formal mit dem Ornstein-Zernike-Verhalten mit der Korrelationslänge $\xi_{OZ} = R_G/\sqrt{3}$ identifizieren $\exp(-R_G^2 q^2/3) \approx (1 + R_G^2 q^2/3)^{-1}$.

5.3 Temperaturaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

5.51 ± 0.12 nm, die kritische Temperatur $T_C = 27.1 \pm 2.0^\circ\text{C}$ ⁴ und der kritische Exponent $\nu = 2.1 \pm 1.5$. Der kritische Exponent ist im Rahmen des experimentellen Fehlers mit dem Ising-Modell verträglich. Wird der kritischen Exponenten auf $\nu = 0.6$ fixiert, so ergibt sich ein etwas geringerer Wert für den regulären Gyrationradius ($R_{G0} = 5.06 \pm 0.14$ nm) und eine kritische Temperatur von ($T_C = 25.3 \pm 0.1$).

Die Abbildung 5.5b zeigt die Intensitäten der Guinier- I_G der Debye-Bueche-Streuung I_{DB} sowie deren Summe $I_G + I_{DB}$ in Abhängigkeit von der Temperatur T . Unterhalb von 20°C ist die Debye-Bueche Intensität nahezu konstant und nimmt anschließend bis etwa 26°C stark zu. Oberhalb 26°C fällt diese nahezu exponentiell ab. Die Guinier-Anteil liefert den Hauptbeitrag zur Streuung für kleine q -Vektoren. Auffällig ist die Zunahme der Guinier-Intensität unterhalb von 26°C . Dies ist auf die zunehmende Kompressibilität der Probe zurückzuführen. Aus der Anpassung eines zu (Gl. 3.10) analogen Potenzgesetzes ergibt sich eine kritische Temperatur von $T_C = 25.85 \pm 0.07^\circ\text{C}$ und ein kritischer Exponenten von $\gamma = 1.11 \pm 0.03$. Dieser Wert des kritischen Exponenten γ liegt etwas unterhalb der Vorhersage durch das Ising-Modell und deutlich oberhalb der Vorhersage der Molekularfeld-Näherung.

Neben der Guinier-Streuung liefert auch die Debye-Bueche-Streuung eine geringen aber nicht zu vernachlässigen Beitrag zur Streuintensität für kleiner Streuvektoren. Um auch diesen Betrag zur isothermen Kompressibilität zu berücksichtigen, wird zusätzlich die Summe $I_G + I_{DB}$ betrachtet. Dicht unterhalb der kritischen Temperatur ist die Gesamtsumme beider Streuintensitäten durch den Guinier-Anteil bestimmt. Deutlich unterhalb der kritischen Temperatur ist die Gesamtsumme jedoch erkennbar größer als der Guinier-Beitrag. Aus der Anpassung des Potenzgesetzes, ergibt sich ein kritischer Exponent von $\gamma = 0.95 \pm 0.03$ und eine kritische Temperatur von $T_C = 25.62 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Dieser Wert für den kritischen Exponenten ist kleiner als von der Molekularfeld-Näherung hervorgesagt wird. Das Gel gehört nach dieser Betrachtung keiner bekannten Universalitätsklasse an. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt ist, dass die Debye-Bueche Streuung durch statische Inhomogenitäten und nicht durch thermische Fluktuationen verursacht wird. Die Inhomogenitäten stellen Kristallisationskeime für eine binodale Entmischung dar. Wie die Untersuchung an der verdünnten PNIPAM-Wasserlösung gezeigt hat, werden thermische Fluktuationen im Gebiet zwischen der Binodalen und der Spinodale durch Kristallisationskeime beeinflusst. Diese Kristallisationskeime stellen Defekte dar, die möglicherweise das Divergenzverhalten der Ornstein-Zernike Korrelationslänge und der Streuintensität derart beeinflussen, dass eine Zuordnung zu einer Universalitätsklasse verfälscht oder ungültig wird.⁵ Eine ähnliche Rolle übernehmen in diesem Falle die statischen Aggregate der hydrophoben Endgruppen.

Die Abbildung 5.6 zeigt die Abhängigkeit der Streuintensitäten von den korrespondierenden charakteristischen Längen. Die Debye-Bueche Intensität (Abbildung 5.6a) hängt kubisch von der Korrelationslänge ab. Dies unterstreicht nach (Gl. 5.4) den Charakter von statischen Inhomogenitäten. Aus der kritischen Komponente des

⁴Sehr dünne Filme (Schichtdicke 10.5 nm) aus mit Nbc-PNIPAM schrumpfen bei derselben kritischen Temperatur [216].

⁵Siehe Diskussion in Kapitel 3.

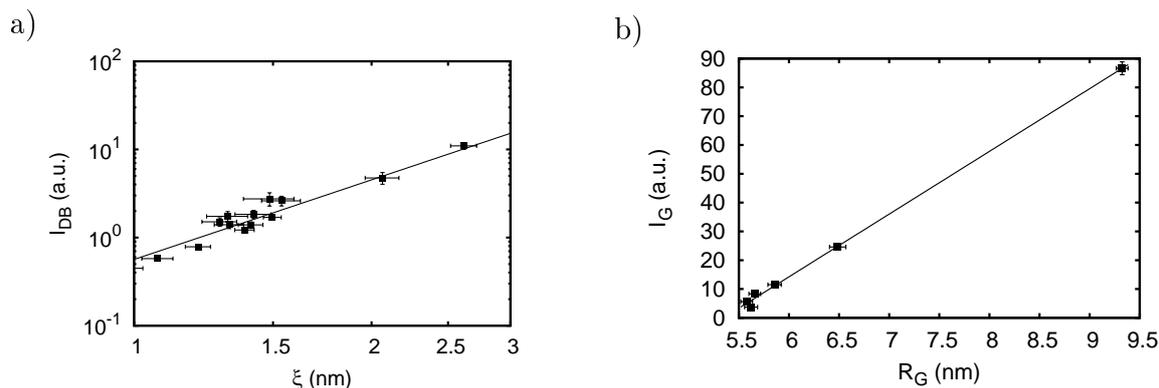


Abbildung 5.6: Abhängigkeiten der Streuintensitäten von der korrespondierenden Längen. a) Debye-Bueche Intensität I_{DB} vs. Korrelationslänge ξ . Die Kurve stellt ein kubisches Gesetz dar. b) Guinier Intensität I_G vs. Gyrationradius R_G . Die Kurve ist eine Anpassung einer linearen Funktion.

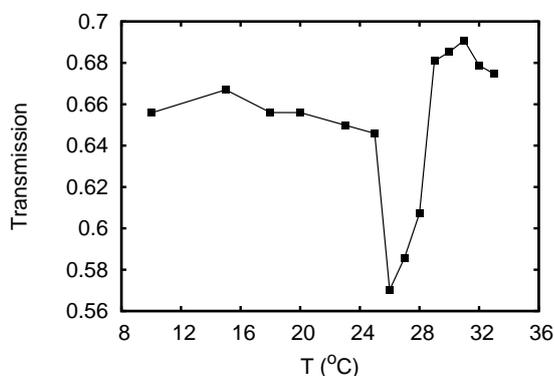


Abbildung 5.7: Transmission der Probe aufgenommen bei einem Detektorabstand von 7.69 m.

Gyrationradius (Gl. 5.6) und dem zu (Gl. 3.10) analogen Potenzgesetz für die Guinier-Intensität I_G ergibt sich die Beziehung

$$I_G \propto (R_G - R_{G0})^{\gamma/\nu} . \quad (5.7)$$

Unabhängig von der jeweiligen Universalitätsklasse ist eine quadratische Abhängigkeit der Guinier-Intensität I_G von dem Gyrationradius R_G für thermischen Fluktuationen zu erwarten.⁶ Die experimentellen Daten in Abbildung 5.6b zeigen jedoch einen linearen Zusammenhang zwischen den beiden Größen. Aus der Anpassung einer linearen Funktion ergibt sich ein “reguläre” Gyrationradius von $R_{G0} = 5.38 \pm 0.04$ nm. Dieser Wert liegt zwischen den Werten, die direkt aus der Temperaturabhängigkeit des Gyrationradius bestimmt wurden.

Die bisherige Untersuchung des Phasenübergangs basiert vor allem auf der Analyse der Temperaturabhängigkeit der Streubeiträge unterhalb der Entmischung. Während der Phasenseparation bilden sich Domänen, die durch Grenzflächen voneinander getrennt sind. Mit der Entstehung von Domänen in der Lösung trübt die Probe

⁶ $\gamma/\nu \approx 2$.

5.3 Temperaturaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

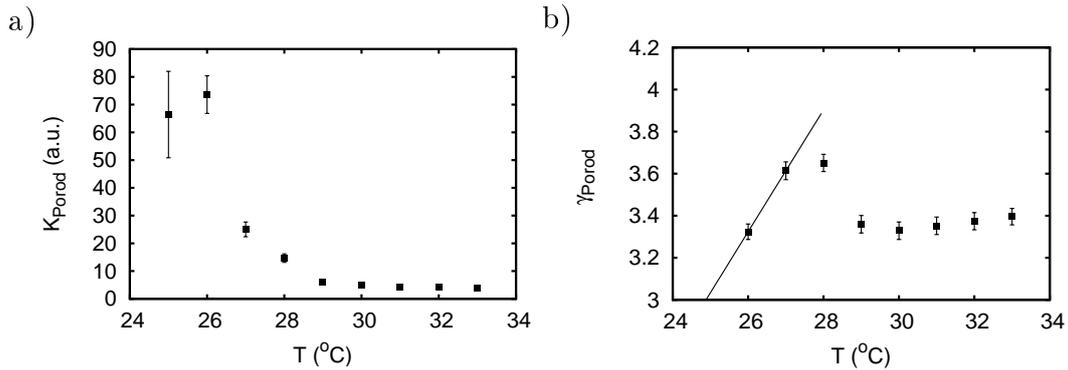


Abbildung 5.8: a) Porod Amplitude K_{Porod} in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Daten sind skaliert. b) Porod Exponent γ_{Porod} in Abhängigkeit von der Temperatur.

ein, wodurch der Transmission abnimmt. Der Trübungspunkt ist mit der Binodalen identisch. Die Abbildung 5.7 zeigt die Transmission des PNIPAM-Gels als Funktion der Temperatur. Die Transmission fällt zwischen 25 und 26°C ab und steigt anschließend wieder an. Hieraus ergibt sich, dass sie binodale Temperatur zwischen den beiden genannten Temperaturen liegen muss.

Aus der Abbildung 5.8 ist zu erkennen, dass die Porod-Streuung bereits bei 25°C auftritt, und die Phasen bereits unterhalb der kritischen Temperatur, die zwischen 25.3 und 25.9°C liegt, separieren. Um zwischen einer binodalen oder spinodalen Entmischung zu unterscheiden zu können, ist festzustellen, dass generell der kritische Punkt durch eine q^{-2} -Abhängigkeit der Strukturfunktion bestimmt ist [38]. In einem spinodalen Entmischungsszenario tritt in der frühen Phase ein Übergang von einer q^{-2} - zu einer q^{-4} -Abhängigkeit der Strukturfunktion auf [77, 81]. Um diesen Fall eingehender zu untersuchen ist zusätzlich die Temperaturabhängigkeit des Porod-Exponenten γ_{Porod} in der Abbildung 5.8b wiedergegeben. Ein linearer Anstieg von γ_{Porod} von 3.3 auf etwa 3.6 ist deutlich zu erkennen. Aus der Extrapolation auf den kritischen Exponenten $\gamma_{Porod} = 2$ ergibt sich eine formale kritische Temperatur von 21.3°C, die weit unterhalb der zuvor bestimmten binodalen und spinodalen Temperatur liegt. Die Erklärung hierfür ist, dass die Phasentrennung ein zeitabhängiger kinetisch dominierter Vorgang ist. Der Porod-Exponent für Temperaturen oberhalb von 28°C legt nahe, dass zunächst Domänen mit glatten Grenzflächen zu Clustern mit fraktaler Oberfläche aggregieren. Hierbei nimmt die Grenzfläche zwischen den Domänen drastisch ab, wodurch die Porod-Amplitude abnimmt.

5.3.2 Vergleichende Auswertung mit Homopolymer-Lösung

Neben der direkten Auswertung der temperaturabhängigen Neutronenstreuendaten durch das Guinier-Debye-Bueche-Modell (Gl. 5.5) soll in diesem Abschnitt die Streuung an dem nbc-PNIPAM-Gel mit der korrespondierenden PNIPAM-Lösung verglichen werden. Die Abbildung 5.9 zeigt eine Serie an Neutronenkleinwinkelstreuendaten des nbc-PNIPAM-Gels und einer PNIPAM-Lösung mit vergleichbarer Massenanteil für 10, 20, 27 und 33°C in doppeltlogarithmischen Darstellung. Für kleine Streuvektoren ist die Streuintensität des PNIPAM-Gels wesentlich höher als die der

PNIPAM-Lösung. Hingegen sind die Streuintensitäten für große Streuvektoren nahezu identisch. Dieses Verhalten ist für viele Polymergele charakteristisch [15]. Bei 10 und 20°C und unterhalb von etwa 0.3 nm^{-1} liegt die Streuintensität auf einem Plateau. Bei höheren q -Werten nimmt die Intensität ab und folgt näherungsweise einem Potenzgesetz mit dem Exponenten -2.6 . Die Intensität fällt schneller ab als bei einem Ornstein-Zernike-Verhalten. Bei 27 und 33°C zeigt das Gel und die Lösung eine intensive Porod Streuung mit einem formalen Exponenten von 4.6 bei kleinen q -Werten. Im mittleren q -Bereich folgt die Streuung des Gels bei 27°C einem q^{-2} -Verhalten. Bei 33°C ist der Abfall der Intensität im mittleren q -Bereich geringer und folgt grob einem $q^{-1.3}$ -Verlauf. Der besonders starke Abfall der Streuintensität oberhalb von 1 nm^{-1} unterliegt keinem Potenzgesetz. Möglicherweise ist dieser Abfall durch die endliche Ausdehnung der Polymerketten bedingt [171]. In diesem Fall können die Monomere der Polymerkette nicht als punktförmige Streuer aufgefasst werden. Die Seitengruppen der Kette führen zu einer endlichen Breite der Kette. Auf Längen, die wesentlich größer als der Seitengruppen sind, erscheint die Polymerkette als ein gekrümmter Zylinder. Der Durchmesser des Zylinders ist durch die Verteilung der Streulängendichte um seine Achse gegeben. Die Fluktuationen der Seitenketten führt zu einem gaußartigen Abfall des Strukturfaktors [171]. Hierdurch werden möglicherweise die thermische Fluktuationen, die einem Ornstein-Zernike Streugesetz folgen, maskiert [95]. Dieser Effekt tritt sowohl im PNIPAM-Gel als auch in der korrespondierenden Lösung auf.

Nach der oberen Einleitung wird die Streuung an einem Gel durch thermische Fluktuationen und durch statische Inhomogenitäten, welche von der Verlinkung der Polymerketten herrührt, verursacht. Letzterer Beitrag ist für die Mikrostruktur des Gels verantwortlich. Wird angenommen, dass die thermischen Fluktuationen des Gels mit denjenigen in der korrespondierenden Lösung identisch sind, so ist anzunehmen, dass die Struktur des Gels im wesentlichen durch die Überschussstreuung des Gels gegenüber der Lösung bestimmt ist [95, 153].

Die Abbildung 5.10 zeigt die Überschussstreuung $\Delta I(q)$ gegenüber der PNIPAM-Lösung für Temperaturen zwischen 10 und 32°C. Unterhalb von 23°C liegt die Überschussstreuung für kleine Streuvektoren auf einem Plateau, welches für größere Streuvektoren abfällt und asymptotisch einem q^{-4} -Gesetz folgt. In diesem Bereich wird die Überschussstreuung vor allen durch die Debye-Bueche Streuung bestimmt. Insgesamt lassen sich die experimentellen Daten durch eine Überlagerung einer Guinier- und Debye-Bueche-Streuung (Gl. 5.5) wiedergegeben. Für Temperaturen oberhalb von 27°C tritt zusätzlich Porod-Streuung auf. Dies ist ein Hinweis, dass die Phasenübergangstemperatur bereits überschritten ist.

Die Streudaten zeigen einen stärkeren Anstieg als ein Porod-Streugesetz mit einem Exponenten von 4. Dies ist ein Artefakt der instrumentellen Auflösung. Tatsächlich ergibt sich nach der Entfaltung der Kurven ein q^{-4} -Verhalten bei kleineren Streuvektoren. Oberhalb von etwa 31°C lässt sich die Überschussstreuung asymptotisch nicht durch ein Potenzgesetz beschreiben. Daher wird an diese eine Überlagerung aus einem allgemeinen Porod-Gesetz und einem formalen Guinier-Gesetz angepasst. Wie aus der Abbildung 5.10 zu erkennen ist, können die Daten nur für 30 und 31°C

5.3 Temperatur aufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

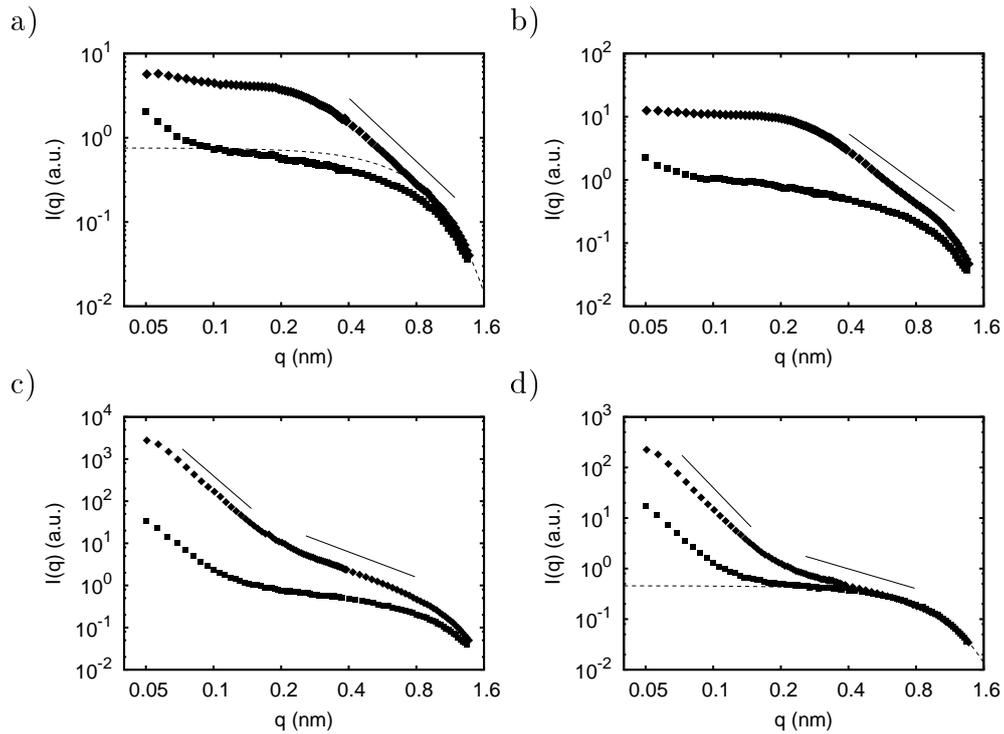


Abbildung 5.9: Temperaturabhängige Neutronenkleinwinkelstreu曲ven für ein nbc-PNIPAM-Gel (Rauten) und der korrespondierenden PNIPAM Lösung (Quadrate) in doppeltlogarithmischen Darstellung für die folgende Temperaturen: a) 10°C. Die durchgehende Linie deutet ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von -2.6 an. Die gestrichelte Linie stellt die Anpassung einer Gauß-Funktion für hohe q -Werte dar. b) 20°C. Die Linie deutet ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von -2.6 an. c) 27°C. Linien deuten Potenzgesetze mit den Exponenten -4.6 für kleine und mit Exponenten -2 für große q -Werte an. d) 33°C. Durchgezogene Linien deuten Potenzgesetze mit den Exponenten -4.6 für kleine und mit -1.3 für große q -Werte an. Die gestrichelte Linie stellt die Anpassung einer Gauß-Funktion für hohe q -Werte dar.

wiedergegeben werden. Für höhere Temperaturen sind die Streuintensitäten des Gels und der korrespondierenden Lösung bei großen Streuvektoren nahezu identisch. Eine Zerlegung der Streuintensitäten des Gels in einen Beitrag der von der Lösung stammt und einer von statischen Inhomogenitäten ist daher nicht möglich.

Die Temperaturabhängigkeit des Gyrationradius R_G und der Debye-Bueche Korrelationslänge ξ ist in der Abbildung 5.11a dargestellt. Die Debye-Bueche Korrelationslänge ist nur bis zu einer Temperatur von 27°C bestimmbar und ist mit 2.19 ± 0.07 nm temperaturunabhängig. Der Gyrationradius liegt unterhalb von 24°C im Mittel bei 5.6 nm. Offensichtlich nimmt dieser jedoch mit zunehmender Temperatur jedoch stetig zu. Bis zu einer Temperatur 27°C nimmt der Gyrationradius scheinbar besonders stark auf etwa 30 nm zu. Gleichzeitig mit dem Sprung des Gyrationradius tritt eine intensive Porod-Streuung Abbildung 5.11c auf. Der Porod Exponent γ_{Porod} von etwa 4 deutet darauf hin, dass Grenzflächen mit glatten Oberfläche entstehen (Abbildung 5.11d).

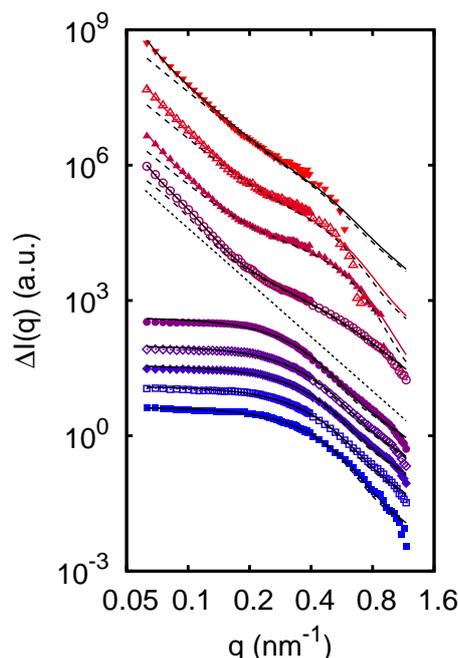


Abbildung 5.10: Überschussintensität ΔI (Gl. 5.1) des PNIPAM-Gels gegenüber der PNIPAM-Lösung in doppeltlogarithmischer Darstellung für die folgenden Temperaturen (von unten nach oben) 10, 14, 17.5, 20, 23, 27, 30, 31 und 32°C. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen des mit der instrumentellen Auflösung gefalteten Modells (Gl. 5.5) einschließlich einer Porod-Streuung dar. Die gestrichelten Linien repräsentieren das Modell ohne Faltung. Die gepunktete Linie markiert ein Potenzgesetz mit dem Exponenten -4.

Die scheinbare Zunahme des Gyrationradius wird möglicherweise durch thermische Fluktuationen bestimmt, welche durch eine divergierende Längenskala in der Nähe der kritischen Temperatur bestimmt ist. Daher wird der Gyrationradius in einen regulären und einen kritischen Anteil zerlegt (Gl. 5.6). Die Anpassung der Gleichung ist ebenfalls in der Abbildung 5.11a dargestellt. Der reguläre Anteil des Gyrationradius beträgt 4.4 ± 0.7 nm. Aus dem kritischen Beitrag ergibt sich eine kritische Temperatur von $27.09 \pm 0.17^\circ\text{C}$ und ein kritischer Exponent von $\nu = 0.7 \pm 0.3$. Dieser Wert ist höher als aufgrund der Molekularfeld Theorie zu erwarten ist. Oberhalb von 30°C liegt der Gyrationradius bei 3.88 ± 0.18 nm. Dies bedeutet, dass die PNIPAM-Ketten kollabiert sind. Aufgrund der starken Ähnlichkeit zwischen der PNIPAM-Lösung und dem Gel bei hohen Temperaturen und Streuvektoren lässt sich der Debye-Bueche Beitrag zur Überschussintensität nicht bestimmen.

Die Abbildung 5.11 zeigt die Guinier- I_G und die Debye-Bueche-Intensität I_{DB} sowie die Summe $I_G + I_{DB}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Guinier-Streuung ist etwa eine halbe Größenordnung intensiver als der Beitrag der Debye-Bueche Streuung und stellt damit den Hauptbeitrag zur gesamten Streuintensität dar. Wie auch der Gyrationradius nimmt die Guinier-Streuintensität mit Erwärmung der Probe unterhalb von 27°C zu. Für großen Längenskalen ist die Streuintensität umgekehrt proportional zum osmotischen Modul M_{os} . In der Nähe eines kritischen Punktes nimmt das osmotische Modul ab und damit die Streuintensität zu. Um die

5.3 Temperatur aufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

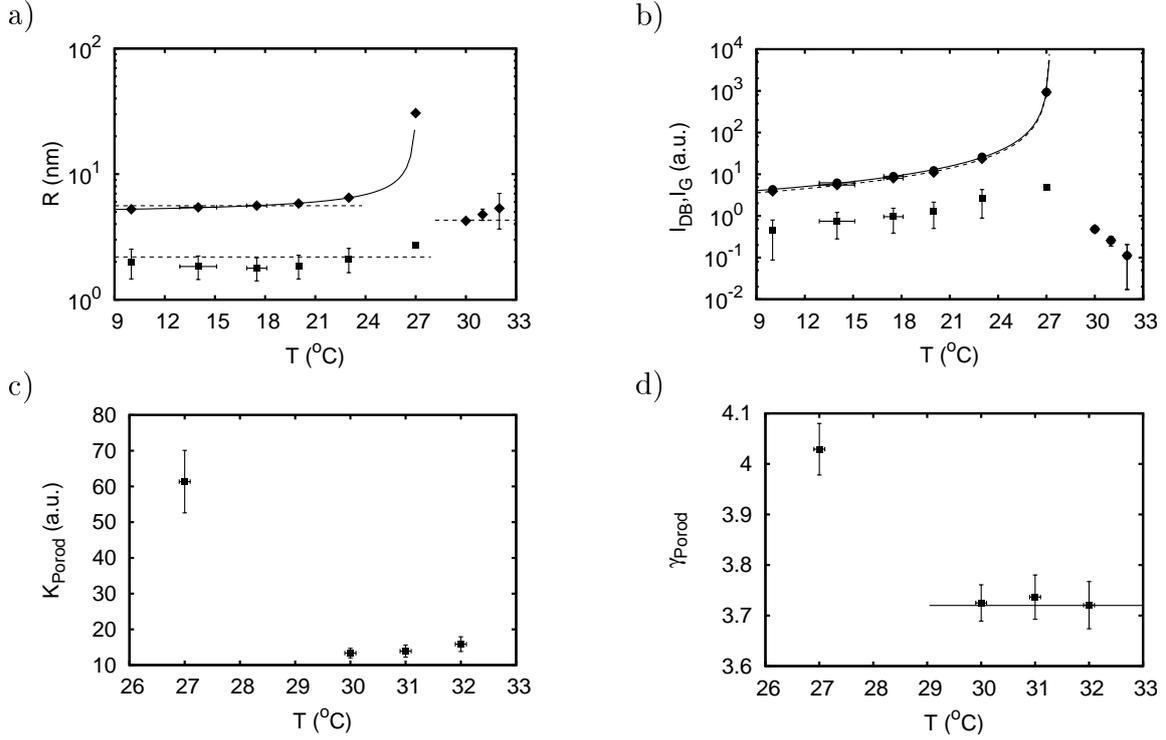


Abbildung 5.11: Parameter aus der Anpassung des Guinier/Debye-Bueche Modells (Gl. 5.5) inklusive der Porod-Streuung an die Überschussintensität ΔI (Gl. 5.1) als Funktion der Temperatur. a) Gyrationradius R_G (Rauten) und Debye-Bueche Korrelationslänge ξ (Quadrate). Die gestrichelten Geraden stellen Mittelwerte dar. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung des Modells (Gl. 5.6) an den Gyrationradius. b) Guinier- I_G (Rauten) und Debye-Bueche-Intensität I_{DB} (Quadrate) und deren Summe $I_G + I_{DB}$ (Kreise). Die Linien stellen Anpassungen eines Potenzgesetzes analog zu (Gl. 3.10) an I_G (gestrichelt) und an $I_G + I_{DB}$ (durchgezogen) dar. c) Porod-Amplitude. Die Daten sind zur besseren Darstellung mit dem Faktor 10000 skaliert. d) Porod-Exponent. Die Gerade markiert den Mittelwert.

Zunahme der Guinier-Intensität auf ein kritisches Verhalten zu untersuchen wird an dies eine Potenzgesetz in Analogie zu (Gl. 3.10) angepasst. Aus dieser Anpassung ergibt sich eine kritische Temperatur von $27.26 \pm 0.04^{\circ}\text{C}$ und ein kritischer Exponent von 1.35 ± 0.05 . Dieser Wert liegt nur geringfügig oberhalb des Wertes den das Ising-Modell voraussagt.⁷ Wird zusätzlich der Beitrag der Debye-Bueche Streuung zur gesamten Streuung für kleine q -Vektoren berücksichtigt, so ergibt sich eine kritische Temperatur von $27.24 \pm 0.04^{\circ}\text{C}$ und ein kritischer Exponent von $\gamma = 1.25 \pm 0.04$ welcher im Rahmen des Fehlers eine exakte Zuordnung zum Ising-Modell als Universalitätsklasse erlaubt. Oberhalb der kritischen Temperatur nimmt die Streuintensität der Guinier-Streuung stark ab.

Die Interpretation der Temperaturabhängigkeit der Guinier-Parameter I_G und R_G basiert auf der Annahme, dass diese teilweise thermische Ornstein-Zernike-artige Fluktuationen in der Nähe der kritischen Temperatur charakterisieren. Auf hinreichend großen Längenskalen ist der Guinier-Ausdruck (Gl. 5.2) mit der Ornstein-

⁷Ising-Modell: $\gamma = 1.24$ [38].

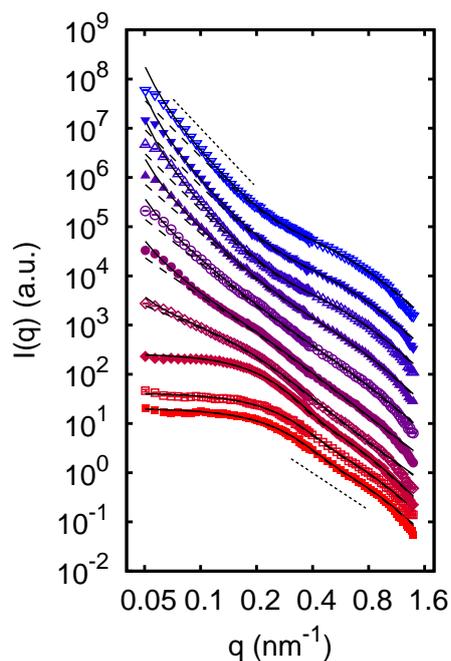


Abbildung 5.12: Zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuungen für die folgenden Zeitpunkte (von unten nach oben): -29, 6, 229, 264, 298, 332, 365, 695, 1200 und 1890 s nach einem Temperatursprung von 22 auf 27 °C. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen des mit der instrumentellen Auflösung gefalteten Modells (Gl. 5.5) zwischen 0.6 und 1 nm⁻¹ dar. Die gestrichelten Linien stellen das Modell ohne Faltung dar. Zur besseren Darstellung sind die Kurven vertikal skaliert. Die gepunkteten Linien stellen Potenzgesetze mit den Exponenten -4 (kleine q -Werte) bzw. -2.4 (große q -Werte) dar.

Zernike-Ausdruck (Gl. 3.6) identisch. Hieraus ergibt sich, dass das Verhältnis $\gamma/\nu = 2$ sein muss. Für den Fall, dass die osmotische Kompressibilität durch die Guinier-Intensität allein bestimmt ist ergibt sich $\gamma/\nu = 1.9 \pm 0.8$, in dem Fall das auch die Debye-Bueche-Intensität zur osmotischen Kompressibilität beiträgt, ergibt sich $\gamma/\nu = 1.8 \pm 0.8$. Im Rahmen des experimentellen Fehlers ist die Annahme, dass die Guinier-Streuung auch Beiträge einer kritischen Streuung enthält gerechtfertigt.

Oberhalb von 30°C stellt sich ein statischer Zustand ein. Die Porod-Amplitude ist nahezu von der Temperatur unabhängig (Abbildung. 5.11.c). Der konstante Porod-Exponent $\gamma_{Porod} = 3.72$ deutet auf Aggregate mit einer fraktalen Oberfläche hin (Abbildung. 5.11.d).

5.4 Zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

Zur Untersuchung der Kinetik des Phasenübergangs wurde eine zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung nach einem Temperatursprung von 22 auf 27°C durchgeführt. Die Abbildung 5.12 zeigt Neutronenstreuungen für ausgewählte Zeitpunkte nach dem Temperatursprung. Bis zu 230 s nach dem Temperatursprung liegen die Streudaten für kleine q -Vektoren auf einem Plateau und fallen zu größeren mit einem $q^{-2.5}$ -Verhalten ab. Im zeitlichen Verlauf nimmt die Streuintensität bei klei-

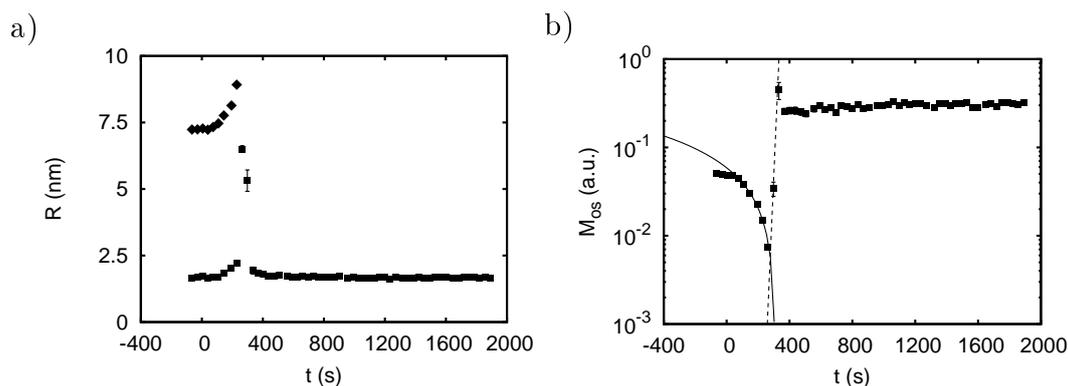


Abbildung 5.13: a) Zeitliche Entwicklung der Debye-Bueche Korrelationslänge ξ (Quadrate) und des Gyrationradius R_G (Rauten). b) Zeitliche Entwicklung des "osmotischen Moduls" $((I_G + I_{DB})^{-1})$ in logarithmischer Darstellung. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung linearer Funktion zwischen 50 und 250 s. Die gestrichelte Linie deutet ein Exponentialgesetz an.

nen Streuvektoren allmählich zu. In diesem Zeitfenster werden die Neutronenstreu-
 daten mit einer Überlagerung aus einem Debye-Bueche und einem Guinier-Gesetz
 (Gl. 5.5) beschrieben. Aufgrund des schnellen Abfalls der Streuintensität oberhalb
 von etwa 1 nm^{-1} wird das Modell nur auf den Bereich zwischen 0.06 und 1 nm^{-1}
 angewandt. Nach etwa 240 s tritt eine intensive Vorwärtsstreuung auf. Dies bedeu-
 tet, dass die Phasenübergangstemperatur überschritten ist. Streukurven ab diesem
 Zeitpunkt werden durch eine Überlagerung des Modell (Gl. 5.5) mit einem verall-
 gemeinerten Porod-Gesetz modelliert. Da der Guinier-Anteil an der Streuung nicht
 widerspruchsfrei bestimmt werden kann, wird diese nach dem Eintreten der Pha-
 senseparation nicht berücksichtigt. Aufgrund der instrumentelle Auflösung ist der
 Anstieg der experimentelle Vorwärtsstreuung steiler als durch das zugrunde liegen-
 de Modell vorausgesagt wird. Während der nachfolgenden drei Minuten bestimmt
 die Vorwärtsstreuung fast ausschließlich den gesamten zur Verfügung stehenden q -
 Bereich. Streudaten nach 700 s und später zeigen neben der Porod Streuung eine
 zusätzlichen Beitrag bei kleineren Streuvektoren. Formal lässt sich dieser Streubei-
 trag durch einen Guinier-Ausdruck beschreiben.

Die Abbildung 5.13a zeigt die zeitliche Entwicklung des Gyrationradius R_G und
 der Debye-Bueche-Korrelationslänge ξ nach dem Temperatursprung von 22 auf 27°C .
 Unmittelbar vor und zu Beginn des Temperatursprungs liegt der Gyrationradius
 bei etwa 7.3 nm und ist damit etwas größer als Ergebnis der statischen Messung
 bei 22°C (ca. 6 nm). Bis zu 270 s nach dem Sprung nimmt der Gyrationradius
 auf etwa 9 nm zu. Dieser Wert ist identisch mit demjenigen, der sich bereits aus
 der statischen Messung bei 27°C ergibt. Oberhalb der Phasenseparation lässt sich,
 wie bereits in der temperaturabhängigen Messung, der Guinier-Anteil an der Streu-
 ung nicht widerspruchsfrei bestimmen, und wird deshalb nicht berücksichtigt. Die
 Debye-Bueche Korrelationslänge ξ nimmt in dem Stadium unmittelbar vor dem Ein-
 setzen der Entmischung im Gegensatz zum Gyrationradius nur geringfügig zu. Mit
 Ausnahme des sehr frühen Stadiums der Phasenseparation zwischen 270 und 300 s
 liegt die Debye-Bueche Korrelationslänge nahezu konstant bei etwa 1.7 nm .

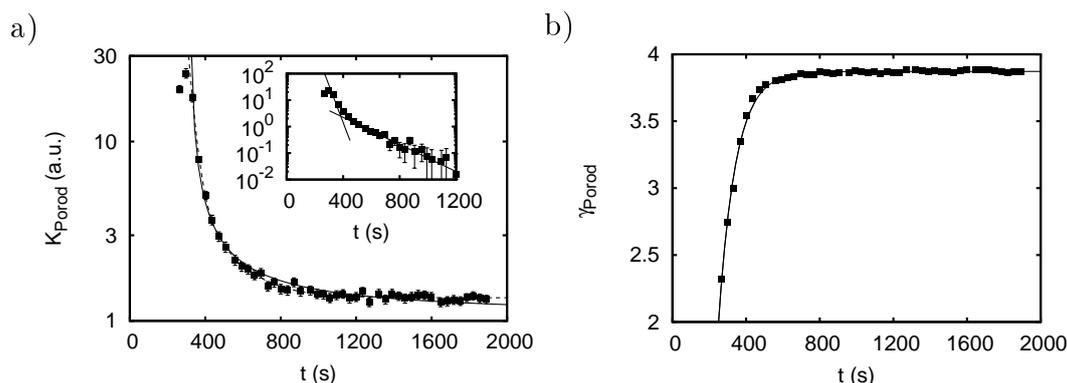


Abbildung 5.14: Zeitliche Entwicklung der Porod-Amplitude K_{Porod} und des Porod-Exponenten γ_{Porod} nach einem Temperatursprung von 22 nach 27°C. a) Porod-Amplitude in einfachlogarithmischer Darstellung. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung des verallgemeinerten Potenzgesetzes (Gl. 5.8). Die gestrichelte Linie stellt eine Anpassung des Relaxationsmodells (Gl. 5.9) dar. Das eingefügte Bild zeigt die Porod-Amplitude abzüglich seines asymptotischen Wertes. Die Kurven stellen jeweils exponentielle Relaxationen dar. b) Porod-Exponent. Die Kurve stellt eine Anpassung des Relaxationsmodells (Gl. 5.10) dar.

Die Abbildung 5.13b zeigt die zeitliche Entwicklung des “osmotischen Moduls” $(I_G + I_{DB})^{-1}$ nach dem Temperatursprung. Etwa eine Minute nach dem Temperatursprung setzt eine deutliche Abnahme des osmotischen Moduls ein, welche näherungsweise linear von der Zeit abhängt: $M_{os} \propto (t - t_s)$. Durch Extrapolation ergibt sich der Zeitpunkt $t_s \approx 310$ s, bei dem das osmotische Modul verschwindet. Auffallend ist jedoch, dass das osmotische Modul bereits nach 280 s ein Minimum erreicht und anschließend wieder bis 330 s exponentiell mit einer Rate von etwa 10 s^{-1} an. Nach diesem schnellen Relaxationsprozess erreicht das osmotische Modul das etwa sechsfache seines Ausgangswertes.

Die Zeitabhängigkeit der Porod-Amplitude K_{Porod} nach dem Temperatursprung ist in der Abbildung 5.14a dargestellt. Mit Ausnahme der ersten beiden Datenpunkte nach dem Einsetzen der Phasenseparation nimmt die Porod-Amplitude innerhalb einer Viertelstunde ab und erreicht einen konstanten Wert. Als Verallgemeinerung an das selbstähnliche Entwicklungsmodell (Gl. 3.25) wird die Zeitabhängigkeit der Porod-Amplitude durch

$$K_{Porod} = K_{\infty} + \text{konst.} \cdot (t - t_0)^{-a} \quad (5.8)$$

modelliert. Aus der freien Anpassung von (Gl. 5.8) ergibt sich der Beginn der Phasentrennung zu $t_0 = 280 \pm 7$ s und ein kinetischer Exponent von 1.8. Dieser Wert für den kinetischen Exponenten ist wesentlich größer als von der Skalenhypothese hervorgesagt wird. Daher wird der kinetische Exponent auf $a = 1$ gesetzt. Dies entspricht einem durch Oberflächenspannungen getriebenen Vergrößerungsprozess [191]. Nach dieser Fixierung ergibt sich aus der Anpassung der Übergangszeitpunkt zu $t_0 = 315$ s. Die Anpassung dieser Kurve ist in der Abbildung 5.14 wiedergegeben. Als Alternative zu dem auf der Selbstähnlichkeit basierenden Entwicklungsmodell

(Gl. 5.8) soll zusätzlich die Zeitabhängigkeit mit dem Relaxationsmodell

$$K_{Porod} = K_{\infty} + K_1 \exp(-t/\tau_1) + K_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (5.9)$$

untersucht werden. Aus der Anpassung dieser Gleichung ergeben sich die beiden Relaxationszeiten $\tau_1 = 31.0 \pm 2.2$ s und $\tau_2 = 170 \pm 13$ s. Durch diese Relaxationsmodell kann der zeitliche Verlauf der Porod-Amplitude besser wiedergegeben werden als durch das Potenzgesetz (Gl. 5.8). Die zeitliche Abhängigkeit der Porod-Amplitude abzüglich des durch die Anpassung von (Gl. 5.9) bestimmten asymptotischen Beitrags K_{∞} ist in dem eingefügten Bild in Abbildung 5.14a in einfach-logarithmisch dargestellt. Der Verlauf der Kurve zeigt eindeutig, dass zwei Relaxationsprozesse vorliegen.

Die Abbildung 5.14b zeigt den zeitlichen Verlauf des Porod-Exponenten γ_{Porod} nach dem Temperatursprung. Zu Beginn der Phasenseparation liegt der Porod-Exponent bei 2.3 und relaxiert mit fortschreitender Zeit auf einen neuen Gleichgewichtswert von etwa 3.7. Diese Zunahme steht möglicherweise im Zusammenhang mit dem Übergang von der Streuung am kritischen Punkt, welche durch eine q^{-2} -Abhängigkeit bestimmt ist, zu einer Streuung an Grenzflächen zwischen Domänen, welches durch ein q^{-4} -Verhalten charakterisiert ist [77, 81, 124]. Die zeitliche Entwicklung des Porod-Exponenten lässt sich durch folgendes Relaxationsmodell

$$\gamma_{Porod} = \left(\gamma_{\infty} - 2 \right) \left(1 - \exp \left(- \frac{t - t_s}{\tau} \right) \right) + 2 \quad (5.10)$$

beschreiben. Aus der Anpassung ergibt sich die Relaxationszeit von $\tau = 94.0 \pm 2.2$ s, der asymptotischer Wert des Exponenten von $\gamma_{\infty} = 3.87$ und der kritische Zeitpunkt $t_c = 249.7 \pm 1.7$ s, an dem sich das System in seinem kritischen Zustand befand.

5.5 Diskussion und Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das kritische Verhalten und die Kinetik der Phasenseparation eines hochkonzentrierten PNIPAM-basierten Hydrogels mithilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Die PNIPAM-Ketten sind an den Kettenenden mit hydrophoben Buthyltriacarbonat-Gruppen terminiert. In einer wässrigen Umgebung aggregieren die hydrophoben Endgruppen verschiedener Polymerketten miteinander. Hierdurch werden die PNIPAM-Moleküle zu einem Gel vernetzt. Die Knotenpunkte der hydrophoben Endgruppen stellen Defekte in dem Netzwerk dar. Desweiteren verzerren sie die PNIPAM-Konzentration in ihrer unmittelbaren Umgebung. Streuungen, die von den Knoten des Netzwerks verursacht werden, lassen sich durch einen Debye-Bueche-Ansatz beschreiben. Die Größe der Knoten ist näherungsweise durch die Debye-Bueche-Korrelationslänge bestimmt. Die Ausdehnung der von den Knoten hervorgerufenen Störung der homogenen PNIPAM-Verteilung lässt sich durch einen Gyrationradius beschreiben. Insgesamt lässt sich die Streuung des Gels unterhalb der Phasenseparation durch eine Überlagerung einer Guinier-Streuung mit einer Debye-Bueche-Streuung wiedergeben.

Unterhalb der Phasenseparation nimmt der Gyrationradius und die Guinier-Intensität mit steigender Temperatur zu. Der Gyrationradius setzt sich aus einem

“regulären” und einem kritischen Anteil zusammen. Letztere stellt eine rudimentäre Ornstein-Zernike-Korrelationslänge dar, und zeigt ein kritisches Verhalten, das durch ein Potenzgesetz wiedergegeben werden kann. Die Temperaturabhängigkeit des Gyrationradius ist mit dem Ising-Modell verträglich. Der reguläre von der Temperatur unabhängige Gyrationradius liegt zwischen 5.0 und 5.3 nm. Die Ausdehnung der Knoten im Netzwerk liegt bei etwa 1.4 nm.

Die Divergenz des Gyrationradius ist von einer Divergenz der osmotischen Kompressibilität begleitet. Die Kompressibilität des PNIPAM-Netzwerks ohne Knoten ist durch die Guinier-Intensität und die Kompressibilität durch die Gesamtintensität der Guinier- und Debye-Bueche-Streuung bestimmt. Das kritische Verhalten des PNIPAM-Netzwerks lässt sich mit dem Ising-Modell identifizieren. Die kritische Temperatur, die sich aus den Anpassungen der Kompressibilität und des Gyrationradius ergibt, liegt zwischen 25.3 und 25.9 °C. In demselben Temperaturintervall tritt eine Porod-Streuung auf. Der Porod-Exponent ist kleiner als 4. Daher können die Domänen nicht durch glatte Grenzflächen voneinander getrennt sein.

Werden die Streudaten unter der Annahme ausgewertet, dass sich die Streuung an einem Gel aus einer Streuung an einer äquivalenten PNIPAM-Lösung und einer gelspezifischen Überschussstreuung zusammensetzt, so ergibt sich ein etwas kleinerer Wert für den regulären Beitrag zum Gyrationradius von 4.4 nm und eine größere Ausdehnung der Netzwerkknoten von 2.2 nm. Die kritische Temperatur von 27.2 °C ergibt sich aus dem kritischen Verhalten des Gyrationradius und der osmotischen Kompressibilität. Beide kritischen Exponenten sind mit dem Ising-Modell verträglich ($\gamma = 1.3 \pm 0.1$ und $\nu = 0.7 \pm 0.3$). Im Rahmen dieses Ansatzes kann der Guinier-Beitrag zur Streuung auch oberhalb des Phasenübergangs bestimmt werden. Insbesondere liegt der Gyrationradius für Temperaturen oberhalb von 30°C bei 3.9 nm. Dies bedeutet, dass die PNIPAM-Ketten in der Nähe der Netzwerkknoten kollabieren und damit einen Volumen-Phasenübergang aufweisen.

Nach beiden Auswertungsmodellen lässt sich das PNIPAM-Gel erfolgreich durch das Ising-Modell beschreiben. Der wesentliche Unterschied ist, dass sich die Werte für die kritischen Temperaturen wesentlich voneinander um eine Temperaturdifferenz von etwa 2 K unterscheiden. Die Diskrepanz zwischen den beiden Ansätzen dürfte darin liegen, dass die Streudaten der PNIPAM-Lösung und des PNIPAM-Gels nicht bei exakt denselben Temperaturen aufgenommen wurden. Deshalb war es nötig zwischen den Temperaturen beider Messreihen zu interpolieren. Des Weiteren fehlen in der Messreihe des PNIPAM-Gels Streukurven im Intervall zwischen 23 und 27°C. Hierdurch kann die Phasenübergangstemperatur nach der zweiten Methode nicht so verlässlich bestimmt werden. Abgesehen von diesem Defizit können die kritischen Exponenten mit dem zweiten Ansatz konsistenter bestimmt werden.

Zur Untersuchung der Kinetik des Phasenübergangs wurden zeitaufgelöste Neutronenstreudaten nach einem Temperatursprung von 22 auf 27°C aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte ohne Referenz auf die äquivalente PNIPAM-Lösung. Mit Ausnahme des steilen Anstiegs zu Beginn der Phasenseparation ist die Debye-Bueche-Korrelationslänge nahezu konstant bei etwa 1.7 nm. Dieser Wert für die

Ausdehnung der hydrophoben Knoten ist nur geringfügig größer als derjenige, der sich aus der temperaturabhängigen Messung ergibt.

Der spinodale Phasenübergang ist durch das Verschwinden des osmotischen Moduls bestimmt. Aus der linearen Extrapolation des osmotischen Moduls des Netzwerks erfolgt der spinodale Übergang nach etwa 310 s nach dem Beginn des Temperatursprungs. Das osmotische Modul nimmt jedoch bereits etwa eine halbe Minute zuvor bereits wieder zu. Dies bedeutet, dass die spinodale Temperatur nicht erreicht wird und es sich in folge dessen um einen pseudospinodalen Phasenübergang⁸ oder um einen Keimbildungsprozess handelt. Direkt nach dem Phasenübergang relaxiert das osmotische Modul sehr schnell mit einer Rate von etwa 10 s^{-1} in einen neuen Gleichgewichtszustand. Obwohl oberhalb der Phasenseparation der Guinier-Beitrag nicht bestimmt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die PNIPAM-Ketten um einen hydrophoben Defekt kollabieren. Dieser Vorgang entspricht dem Volumen-Phasenübergang von Kern-Schale-Mizellen, wie sie in Kapitel 6 ausführlicher behandelt werden.

Während des Phasenübergangs steigt der Exponent für die kritischen Streuung (q^{-2}) auf einen Exponent etwas unterhalb von 4 an. Die Streuung "relaxiert" also von der kritischen Streuung in eine Porod-artige Streuung. Dies deutet darauf hin, dass Cluster zu mizellenartigen Domänen aggregieren. Das Wachstum der Strukturen unterliegt keinen bekannten Reifungsprozessen, sondern unterliegt Relaxationsvorgängen. Daher kann ein selbstähnliches Wachstum, wie es für die spinodale Entmischung bekannt ist, ausgeschlossen werden. Die exponentiellen Relaxationsvorgänge sprechen dafür, dass die Kinetik des Phasenübergangs durch den Volumen-Phasenübergang der PNIPAM-Korona um die hydrophoben Defekte bestimmt ist.

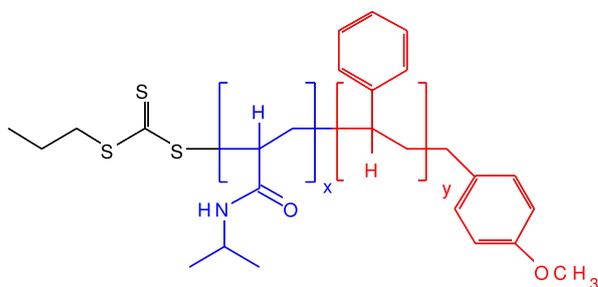
⁸Vergleiche hierzu die Diskussion in Kapitel 3.

6 PNIPAM basiertes Diblock-Copolymer

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die strukturellen Eigenschaften eines amphiphilen Diblock Copolymers in einer wässrigen Umgebung mit hoher Konzentration untersucht. Das Diblock Copolymer besteht aus einem hydrophoben Polystyrol Block und einen thermosensitiven hydrophilen P(N-isopropylacrylamid) Block. Die chemische Struktur des Diblocks ist in der Abbildung 6.1a dargestellt. Es wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. A. Laschewsky am Institut für Chemie der Universität Potsdam mithilfe der RAFT-Polymerisation synthetisiert [212]. In einer wässrigen Umgebung bildet dieses Diblock Copolymer oberhalb der Kritischen Mizellen Konzentration.¹ Für diese Polymer liegt diese bei 0.028 mg/ml [213]. Die Mizelle besteht aus einem hydrophoben Kern aus Polystyrol und einer Mizellenschale, die aus PNIPAM besteht. Unterhalb seiner LCST ist PNIPAM hydrophil. Die Mizelle ist gequollen und enthält Wasser in seiner Schale. Oberhalb der LCST ist auch das PNIPAM hydrophob, wodurch die Mizelle kollabiert und Wasser an die Umgebung ausscheidet. Bei diesem Phasenübergang ändert sich die Form und Ausdehnung der Mizelle. Ist die Konzentration der Mizellen in der Lösung sehr hoch, können sich diese teilweise berühren bzw. überlappen. Hierdurch ergibt sich eine Nahordnung in der mizellaren Lösung. In wie fern sich die Form der Mizellen und die strukturellen Eigenschaften der mizellaren Lösung in der Nähe des Volumenphasenübergangs ändern, soll in diesem Kapitel untersucht werden.

a)



b)

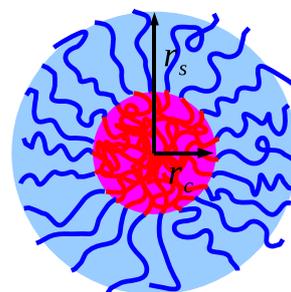


Abbildung 6.1: a) Chemische Struktur von Poly(N-isopropylacrylamid)-block-Polystyrol. Der Diblock besteht aus $x = 159$ PNIPAM, $y = 48$ PS-Blöcken [212]. b) Kern-Schale Modell.

¹Critical micelle concentration = CMC

6.2 Kern-Schale Modell der Mizelle in konzentrierter Lösung

Wie in der Einleitung dargestellt bildet das untersuchte Diblock-Copolymer in einer wässrigen Umgebung Mizellen, die von einem hydrophoben Kern und einer hydrophilen Schale gebildet werden. Da der Kern hydrophob ist, kann dieser kein Wasser aufnehmen. Die Streulängendichte innerhalb des Kerns ist daher homogen. Die Mizellenschale kann jedoch im gequollenen Zustand teilweise Wasser aufnehmen. Unter der einfachsten Annahme wird davon ausgegangen, dass der Wassergehalt in der gesamten Mizellenschale homogen verteilt ist. Diese Annahme stellt jedoch eine zu starke Vereinfachung dar. Es muss berücksichtigt werden, dass die hydrophilen Polymerketten an der Oberfläche des Mizellenkerns fest verankert sind und nach außen radial abfallen.

Ein schematische Darstellung der Mizellen in einer wässrigen Umgebung ist in der Abbildung 6.1b dargestellt. Es gibt mehrere Ansätze den radialen Abfall der Polymerkonzentration in der Schale zu beschreiben. Nach dem Cap-and-Gown Modell besteht die Mizelle aus einem homogenen Kern und einer Schale mit einem gaussförmig abfallenden Profil [13, 35, 36, 130, 161, 162, 164, 198].

Ein anderer Ansatz zur Beschreibung der Mizellenschale basiert auf der Theorie zu an Oberflächen verankerten Polymerbürsten. Nach diesem Daoud-Cotton Modell bestehen die Mizellen aus einem schmelzenartigen Kern und einer im guten Lösungsmittel gequollenen Polymerschicht [47, 117]. Die Polymerkonzentration in der äußeren Schicht nimmt dabei in einem guten Lösungsmittel mit $r^{-4/3}$ und in einer Thetalösung mit r^{-1} radial ab. In einer Verallgemeinerung dieses Modells wird die radiale Abfall der Polymerkonzentration durch ein allgemeines Potenzgesetz beschrieben [67–70]. In diesem Fall wird angenommen, dass der Kern homogen aus einem Polymer gebildet wird. In der Schale nimmt die Volumenfraktion $\Phi(r)$ des hydrophilen Polymers jedoch radial nach

$$\Phi(r) = \Phi_0 \left(\frac{r_c}{r} \right)^\alpha \quad (6.1)$$

ab. Hier ist Φ_0 die Volumenfraktion des hydrophilen Polymers an der Kernoberfläche der Mizelle, r_c ist der Radius des Kerns, r_s der Schalenradius und r der Abstand der zum Mizellenmittelpunkt. Der Exponent α ist durch die Volumenausschlusswechselwirkung bestimmt. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem Exponenten α und dem Flory-Exponent ν_{Flory} .² Hieraus ergibt sich das effektive Polymervolumen Schale V_s und die mittlere Volumenfraktion des Polymers in der Schale:

$$V_s = 4\pi \int_{r_c}^{r_s} \Phi(r) r^2 dr = \frac{4\pi r_c^\alpha \Phi_0}{3 - \alpha} (r_s^{3-\alpha} - r_c^{3-\alpha}) \quad (6.2)$$

$$\Phi_s = \Phi_0 \frac{3r_c^\alpha}{3 - \alpha} \left(\frac{r_s^{3-\alpha} - r_c^{3-\alpha}}{r_s^3 - r_c^3} \right). \quad (6.3)$$

² $\alpha + 1/\nu_{Flory} = 3$.

6.2 Kern-Schale Modell der Mizelle in konzentrierter Lösung

Für die Datenanalyse ist es hilfreich das Verhältnis des Schalen- zum Kernvolumen zu betrachten: ³

$$R_{sc} = \frac{3\Phi_0}{3-\alpha} \left(\left(\frac{r_s}{r_c} \right)^{3-\alpha} - 1 \right). \quad (6.4)$$

Das in dieser Arbeit untersuchte Diblock Copolymer besteht aus einem PS Kern und einer PNIPAM Schale. Es ist sinnvoll anzunehmen, dass der hydrophobe PS Kern vollständig durch PNIPAM von einem möglichen Kontakt mit Wasser abgeschirmt ist, und daher $\Phi_0 = 1$ gesetzt werden kann. Nach einer vorausgehenden Untersuchung ist die molare Masse des Diblock Copolymers etwa 22000 g/mol, wobei 5000 g/mol auf den PS Block und 18000 g/mol PNIPAM Block entfallen [213]. Mithilfe der Dichten ⁴ und der molaren Massen der Polymere ergibt sich das Verhältnis der Volumina zu $R_{sc} \approx 3.38$. ⁵ Zusammen mit (Gl. 6.4) erhält man eine Nebenbedingung, aus der sich der Kernradius r_c bestimmt lässt

$$r_c = \frac{r_s}{\sqrt[3-\alpha]{4.48 - 1.13\alpha}}. \quad (6.5)$$

Das Profil der Streulängendichte in der Schale setzt sich aus den Streulängendichten von PNIPAM und dem Lösungsmittel, in diesem Fall D₂O, zusammen:

$$\rho_s(r) = \rho_{PNIPAM}\Phi(r) + \rho_{D_2O}(1 - \Phi(r)). \quad (6.6)$$

Zur Berechnung der Streuamplitude ist jedoch die Differenz der Streulängendichte in der Schale bzw. dem Kern gegenüber dem Lösungsmittel relevant. Demnach ist die Überschussstreuendichte in der Schale durch

$$\Delta\rho_s(r) = \rho_s(r) - \rho_{D_2O} = \Delta\rho_s \left(\frac{r_c}{r} \right)^\alpha \quad (6.7)$$

mit $\Delta\rho_s = \Phi_0(\rho_{PNIPAM} - \rho_{D_2O})$ bestimmt. Zusammen mit dem Überschuss der Streulängendichte im Kern $\Delta\rho_c$ ⁶ ergibt sich die Streuamplitude

$$\begin{aligned} F(q) &= 4\pi\Delta\rho_c \int_0^{r_c} r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr + 4\pi\Delta\rho_s \int_{r_c}^{r_s} r^2 \left(\frac{r_c}{r} \right)^\alpha \frac{\sin(qr)}{qr} dr \\ &= \frac{4\pi\Delta\rho_c}{q^3} (\sin(qr_c) - qr_c \cos(qr_c)) + \frac{4\pi\Delta\rho_{PNIPAM} r_c^\alpha}{(3-\alpha)} \\ &\quad \left\{ r_s^{3-\alpha} {}_1F_2 \left(\frac{3-\alpha}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5-\alpha}{2}; -\frac{(qr_s)^2}{4} \right) \right. \\ &\quad \left. - r_c^{3-\alpha} {}_1F_2 \left(\frac{3-\alpha}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5-\alpha}{2}; -\frac{(qr_c)^2}{4} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Hierin ist ${}_1F_2(a, b_1, b_2; x)$ eine hypergeometrische Funktion. ⁷ Für $q = 0$ vereinfacht sich (Gl. 6.8) zu

$$F(0) = 4\pi\Delta\rho_c \frac{r_c^3}{3} + 4\pi\Delta\rho_s \frac{r_c^3}{3-\alpha} \left(r_s^{3-\alpha} - r_c^{3-\alpha} \right). \quad (6.9)$$

³Dieses Verhältnis ist von der Polydispersität unabhängig.

⁴Polystyrol: 1.05 g/mol [28] und PNIPAM: 1.12 g/mol [100].

⁵ $R_{SC} = \frac{V_{PNIPAM}}{V_{PS}} = \frac{M_{PNIPAM} \rho_{PS}}{\rho_{PNIPAM} M_{PS}}$

⁶ $\Delta\rho_c = \rho_{PS} - \rho_{D_2O}$.

⁷ ${}_1F_2(a, b_1, b_2; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)}{\Gamma(a)} \frac{\Gamma(b_1)}{\Gamma(b_1+n)} \frac{\Gamma(b_2)}{\Gamma(b_2+n)} \frac{x^n}{n!}$. Für kleine Argumenten x kann diese Potenzreihendarstellung zur Berechnung der Funktion verwendet werden. Für große Argumente x muss eine asymptotische Entwicklung zu ihrer Berechnung herangezogen werden. Siehe hierzu [69, 133].

Für ein monodisperses System ist die normierte Streuamplitude $F(q)/F(0)$ identisch mit [69]. Für die Berechnung der Streukurven wird der Formfaktor $P(q)$ und das Verhältnis $\beta(q)$ benötigt:

$$P(q) = \frac{\langle F(q)^2 \rangle}{\langle F(0)^2 \rangle} \quad (6.10)$$

$$\beta(q) = \frac{\langle F(q) \rangle^2}{\langle F(q)^2 \rangle}. \quad (6.11)$$

Zur Mittelwertberechnung in (Gl. 6.10) und (Gl. 6.11) wird in Anlehnung an ähnliche Studien [67–69] von einer Schulz-Zimm Verteilung $h_{SZ}(s)$ sowohl des Kern- als auch des Schalenradius ausgegangen

$$\langle f(q, r_c, r_s) \rangle := \int_0^\infty f(q, \langle r_c \rangle s, \langle r_s \rangle s) h_{SZ}(s, \sigma) ds. \quad (6.12)$$

In der normalisierten Schulz-Zimm Verteilung ist der Mittelwert des Skalierungsparameter s auf eins normiert. Die normalisierte Standardabweichung σ wird als Maß für die Polydispersität interpretiert.

Für den Fall, dass die Streulängendichten in Kern und Schale identisch sind sowie der Exponent $\alpha = 0$ ist, ergibt sich die Streuung an einer Kugel. In diesem Fall ist der Formfaktor (Gl. 6.10) und der Betafaktor (Gl. 6.11) von den Streulängendichten und dem formalen Kernradius unabhängig. Im Grenzfall eines monodispersen Systems ergibt sich der Formfaktor eines Kugel:

$$P_{Kugel}(q) = \left[\frac{3(\sin(qr) - qr \cos(qr))}{(qr)^3} \right]^2. \quad (6.13)$$

Für ein hinreichend konzentriertes monodisperses System aus kugelsymmetrischen Partikeln ist der volumenspezifische Streuquerschnitt durch

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = n \langle F(0)^2 \rangle P(q) S(q) \quad (6.14)$$

gegeben [160].⁹ Hierin ist n Teilchendichte und $S(q)$ der Strukturfaktor.

In den seltensten Fällen ist eine analytische Bestimmung des Strukturfaktors möglich. Für ein System in dem die Partikel lediglich über ein Hartkugelpotenzial miteinander wechselwirken ergibt sich der Percus-Yevick-Strukturfaktor. Dieser ist durch

⁸Numerisch erfolgt die Mittelwertberechnung durch die Näherung

$$\langle f(s) \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f(s_n)$$

mit $s_n = \sigma^2 \Gamma^{-1}(1/\sigma^2, (n+0.5)/N)$ wobei Γ^{-1} die Inverse der unvollständigen Gammafunktion $\Gamma(a, s) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^s \exp(-t) t^{a-1} dt$. Die Berechnung von $\Gamma(a, s)$ erfolgt mit einer Modifikation der Cephes Bibliothek [146, 147]. Die Invertierung wird mithilfe des Newton-Verfahrens durchgeführt.

⁹Es handelt sich tatsächlich um eine Verallgemeinerung für Partikel mit inhomogener Verteilung der Streulängendichte.

6.2 Kern-Schale Modell der Mizelle in konzentrierter Lösung

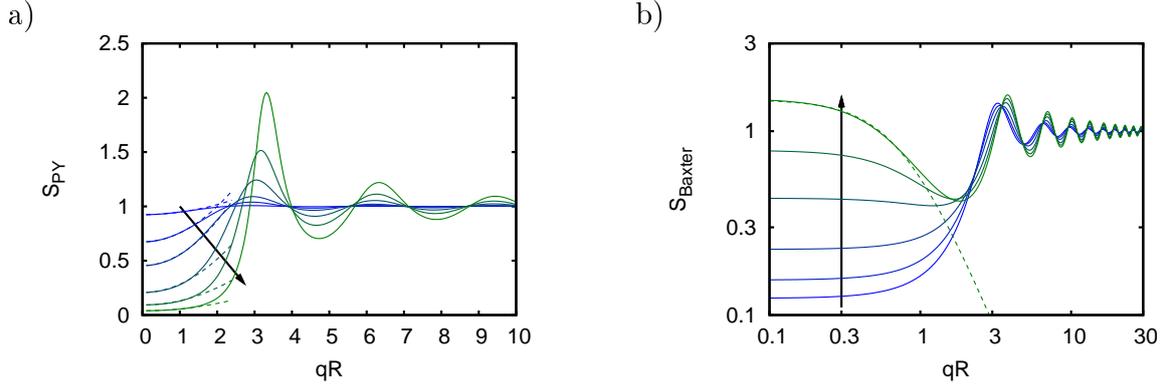


Abbildung 6.2: a) Percus-Yevick-Strukturfaktor für die Volumenfraktionen 1, 5, 10, 20 und 30% (dem Pfeil folgend). Die gestrichelten Kurven stellen die quadratischen Funktionen $S(0)(1 + \xi_{PY}^2 q^2)$ dar. b) Baxter-Strukturfaktor für adhäsive Hartkugelmischung mit einem kurzreichweitigen attraktiven Potenzial nach [17, 131, 190] bei einer Volumenfraktion von 30%. Die Adhäsion zwischen den Partikeln nimmt in Pfeilrichtung zu. Eine Ornstein-Zernike-Näherung ist durch eine gestrichelte Kurve dargestellt.

den Korrelationsradius R_{PY} und die Volumenfraktion η des von den harten Kugel eingenommenen Volumens bestimmt [11, 115, 160, 218]:

$$\begin{aligned}
 S_{PY}(q) &= \frac{1}{1 + 24\eta G(2R_{PY}q)/(2R_{PY}q)} \quad (6.15) \\
 G(x) &= \alpha \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^2} + \beta \frac{2x \sin(x) + (2 - x^2) \cos(x) - 2}{x^3} \\
 &\quad + \gamma \frac{-x^4 \cos(x) + 4((3x^2 - 6) \cos(x) + (x^3 - 6x) \sin(x) + 6)}{x^5} \\
 \alpha &= \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}; \quad \beta = \frac{-6\eta(1 + \eta/2)^2}{(1 - \eta)^2}; \quad \gamma = \frac{\alpha\eta}{2}.
 \end{aligned}$$

Die Volumenfraktion η in (Gl. 6.16) ist durch den Hartkugelradius der Mizellen r_{HS} und durch die Mizellendichte ρ_M in der Lösung bestimmt

$$\eta = \rho_M \frac{4}{3} \pi r_{HS}^3. \quad (6.16)$$

In der Abbildung 6.2a ist der Percus-Yevick-Strukturfaktor für ein Auswahl von Volumenfraktionen dargestellt. Bei einer verschwindenden Volumenfraktion η ist der Strukturfaktor eins. Mit zunehmender Volumenfraktion nimmt die Strukturfaktor für kleine Streuvektoren und Korrelationsradien R_{PY} ab. Simultan bildet sich eine Korrelationspeak bei etwa $R_{PY}q \approx \pi$ heraus. Die genaue Position des Peaks ist von der Volumenfraktion abhängig. Für kleine Streuvektoren lässt sich der Strukturfaktor durch die quadratischen Funktion $S(0)(1 + \xi_{PY}^2 q^2)$ nähern.

Andere Ansätze zur Berechnung von Struktur Faktoren beziehen kurzreichweite Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ein [17, 186]. Im Baxter Modell wird das Hartkugelpotenzial durch einen infinitesimalen schmalen logarithmisch divergierenden Potenzialtopf ersetzt. Die Adhäsion zwischen den Partikeln wird durch einen Stickiness Parameter modelliert. Bei einer hinreichend hohen Adhäsion tritt

ein Phasenübergang erster Ordnung auf [17]. Für dieses Potenzial kann der Strukturfaktor analytisch bestimmt werden [131, 141, 170, 174, 190]. Die Abbildung 6.2b demonstriert den Strukturfaktor für dieses Potenzial mit einer Volumenfraktion von 30%. Ohne Adhäsion zwischen den Partikeln ist der Baxter Strukturfaktor identisch mit dem Percus-Yevick-Strukturfaktor (Gl. 6.16). Mit zunehmender Adhäsion nimmt der Strukturfaktor für kleine q -Werte zu. Gleichzeitig wird die Position des Korrelationspeaks zu höheren q -Werten verschoben. Auf großen Längenskalen verhält sich der Baxter-Strukturfaktor wie eine Ornstein-Zernike Streugesetz.

Der zweite genannte Ansatz zur Einbeziehung von attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln beruht auf der Annahme eines kurzreichweitigen attraktiven Kastenpotenzials zwischen den Partikeln. Der Strukturfaktor dieses Systems stellt ebenfalls eine Verallgemeinerung des Percus-Yevick Strukturfaktors dar [5, 104, 185, 186, 190]. Auch hier führt die Adhäsion zwischen den Partikeln zu einer Zunahme des Strukturfaktors bei kleinen Streuvektoren.

Der volumenspezifische Streuquerschnitt für ein System mit polydispersen Partikeln unterscheidet sich von demjenigen eines monodispersen Systems. Die Verallgemeinerung von (Gl. 6.14) lautet:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \langle \sum_{j,k} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{j,k}) F_j(q) F_k(q) \rangle \quad (6.17)$$

$$\approx \frac{1}{V} \sum_{j,k} \langle \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{j,k}) \rangle \langle F_j(q) F_k(q) \rangle \quad (6.18)$$

$$= n \langle F(0)^2 \rangle P(q) (1 + \beta(q)(S(q) - 1)) \quad (6.19)$$

Hier ist (Gl. 6.17) der allgemeine Ausdruck für den volumenspezifischen Streuquerschnitt [181]. Bei der Approximation in (Gl. 6.18) wird angenommen, dass die Partikelgröße nur schwach mit der Partikelposition korreliert ist [120, 160]. Als volumenspezifischer Streuquerschnitt für ein polydisperses System ergibt sich schließlich (Gl. 6.19). Hierfür wird die Definition des Strukturfaktors

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{j \neq k} \langle \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{j,k}) \rangle \quad (6.20)$$

und die Ausdrücke in (Gl. 6.10) und (Gl. 6.11) eingesetzt. In diesem Fall wirkt $S'(q) = \{1 + \beta(q)(S(q) - 1)\}$ als ein scheinbarer Strukturfaktor. Der Faktor $\beta(q)$ liegt zwischen Null und eins. Für ein polydisperses System schwächt dieser die Oszillationen des Strukturfaktors ab [120].

Durch die Aggregation von Partikel entstehen Cluster. Diese zeigen sich durch eine Zunahme der Streuintensität bei kleinen q -Werten [117] und einen Korrelationspeak bei höheren q -Werten [223]. Eine einfache Darstellung dieses Vorgangs ist in der Abbildung 6.3a abgebildet. Die entstandenen Cluster setzen sich aus sehr wenigen Mizellen zusammen. Vereinfacht betrachtet ist jede Mizelle in diesem Cluster von z weiteren Mizellen in etwa demselben Abstand $2R_{Cl}$ umgeben. Der Strukturfaktor

6.2 Kern-Schale Modell der Mizelle in konzentrierter Lösung

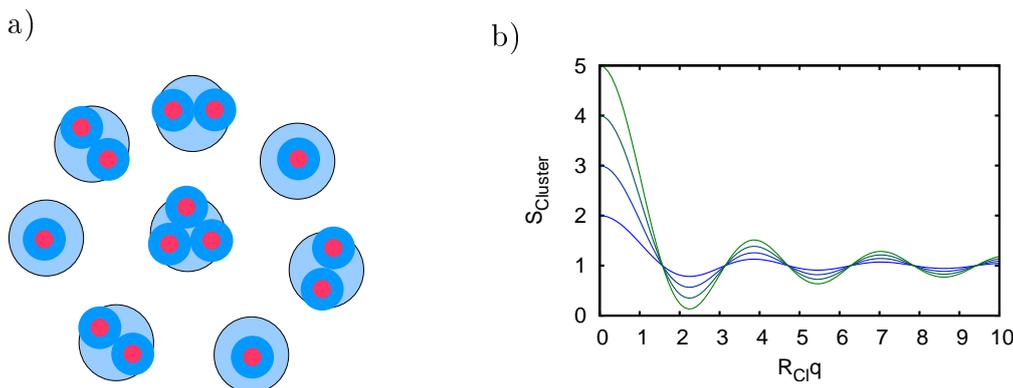


Abbildung 6.3: a) Aggregation von Mizellen zu Clustern in einer konzentrierten Lösung. b) Strukturfaktor eines Clusters aus aggregierten Mizellen mit ein, zwei, drei und vier Nachbarn (Gl. 6.21).

für Mizellen innerhalb eines Cluster ergibt sich direkt aus der Definition (Gl. 6.20) zu [94]¹⁰

$$S_{Cluster}(q) = 1 + z \frac{\sin(2R_{Cl}q)}{2R_{Cl}q}, \quad (6.21)$$

und ist in der Abbildung 6.3b dargestellt. Findet die Aggregation der Cluster in einer konzentrierten Lösung statt, so ist der Cluster von anderen Clustern bzw. noch nicht aggregierten Mizellen umgeben. Die Umgebung dieser Cluster bildet eine Struktur. Ein Ansatz die Streuung eines solchen Systems zu interpretieren besteht darin, die innere Struktur eines Clusters als eine Unterstruktur und die Struktur der umgebenden Cluster und nicht aggregierten Mizellen als eine Überstruktur aufzufassen. Die resultierende Struktur des Lösungsmittels ist eine Faltung der Unter- und Überstruktur. Folglich ist der resultierende Strukturfaktor der Lösung durch

$$S(q) = S_{PY}(q)S_{Cluster}(q) \quad (6.22)$$

geben.

Nach dem Überschreiten der Phasenübergangstemperatur treten Domänen mit polymerhaltigen Clustern aus kollabierten Mizellen und wasserhaltige Domänen auf. Diese führen zu einer intensiven Vorwärtstreuung, die durch das Porod Gesetz beschrieben werden. Insgesamt ergibt sich folgender Ansatz zur Modellierung einer konzentrierten Lösung aus thermoresponsiven Diblock Copolymeren in wässriger Umgebung:

$$I(q) = I_0 P_{cs}(q) \{1 + \beta(q)(S_{PY}(q)S_{cluster}(q) - 1)\} + \frac{K_{Porod}}{q^4}. \quad (6.23)$$

Für den Fall einer geringen Polydispersität vereinfacht sich (Gl. 6.23) zu

$$I(q) = I_0 P_{cs}(q) S_{PY}(q) S_{cluster}(q) + \frac{K_{Porod}}{q^4}. \quad (6.24)$$

¹⁰Auf ähnliche Weise wird die Streuung an einem Mizellencluster auch in [117] behandelt, jedoch ist jener Ausdruck nicht identisch mit dem vorliegenden.

Vor der Anpassung an die Streudaten muss das Modell mit der instrumentellen Auflösungsfunktion (Gl. 2.4) gefaltet werden. Die numerische Berechnung der Faltung wurde in Kapitel 2 vorgestellt.

6.3 Experimentelles

Das hier untersuchte P(N-isopropylacrylamid)-block-Polystyrol wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. A. Laschewsky in Potsdam mithilfe der RAFT Synthese hergestellt. Aus der Charakterisierung ergibt sich, dass das Diblock Copolymer aus einem PNIPAM Block mit 18000 g/mol (etwa 159 Monomeren) und einem PS mit 5000 g/mol (etwa 48 Monomeren) besteht [212, 213] .

Das Diblock Copolymer liegt zu Beginn als gefriergetrocknete Substanz vor. Dieses besitzt eine aufgeschäumte wattige Konsistenz mit geringer Dichte. Um eine homogene konzentrierte wässrige Lösung dieser Polymers zu erhalten war es erforderlich sein Volumen stark zu reduzieren. Hierzu wurden 233 mg des Polymers etwa drei Wochen vor dem Beginn des Experiments in 165 mg Aceton (10 Tropfen) gelöst. Nach etwa 10 Tagen wurde das Gefäß geöffnet, sodass das Aceton verdunsten konnte. Dieser Vorgang dauerte etwa zwei bis Tage. Die Verdunstung wurde durch tägliche Kontrolle der Einwaage kontrolliert. Eine Woche vor dem Experiment wurde dem eingetrockneten Polymer 544 mg D₂O zugegeben. Hieraus ergab sich eine konzentrierte Polymerlösung mit 30 gew.% Polymer bzw. eine Konzentration von 470 mg/ml. Die Lösung zeigte ein zähflüssiges Fließverhalten.

Die Neutronenkleinwinkelstreuemessungen wurden an der KWS2-Anlage des Jülich Center of Neutron Science (JCNS) an der Außenstellen des Forschungsreaktors FRM 2 in Garching durchgeführt. Unmittelbar vor dem Beginn der ersten Messung wurde die Polymerlösung zwischen zwei Quarzglasscheiben (Heraeus) mit jeweils 2 mm gefüllt. Als Abstandhalter diente ein O-Ring mit einer Dicke von etwa 2.4 mm. Zur eigentlichen Messung wurde die Probe zwischen den Glasscheiben in eine Halter montiert. Als Probenumgebung dient ein Zwiebelofen. Die Streuexperimente wurden bei 2 und 8 m Detektorabstand aufgenommen.

Eine thermostatische Messreihen wurde für die Temperaturen 10, 15, 18, 20, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33 und 35°C aufgenommen. Diese Messung wurde vollständig durch ein Messprogramm gesteuert. Dieses regelt die Temperatursteuerung des Eurotherm-Reglers und des Julabo-Thermostaten sowie den Wechsel der Detektorabstände. Die Akkumulationszeit für beide Detektorabstände betrug jeweils 6 min. Um die Proben zu Äquilibrieren wurde nach jeder Temperaturänderung eine Dummy-Messung von 2 min durchgeführt. Nach der Messreihe wurde die Probe in einem Kühlschrank gelagert.

Die zeitaufgelöste Messreihe nach einem Temperatursprung von 26 auf 31 °C wurde für beide Detektorabstände separat durchgeführt. Für die Messung wurde eine

6.4 Temperatur aufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

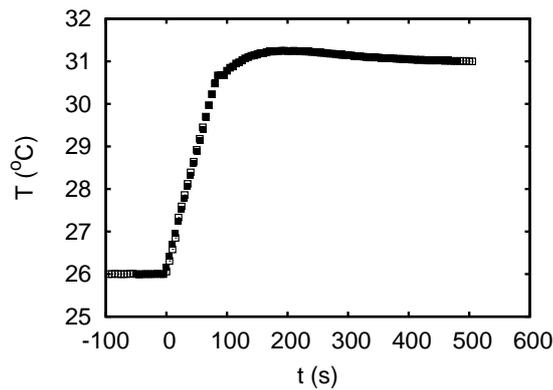


Abbildung 6.4: Temperaturverlauf innerhalb des Zwiebelofens nach einem Temperatursprung von 26 auf 31°C. Geschlossene Symbole stellen die Temperatur während des bei acht und offene Symbole des bei zwei Meter Proben-Detektorabstand durchgeführten Experiments dar.

Akkumulationszeit von 15 s gewählt.¹¹ Um den Startzeitpunkt des Experiments zu bestimmen wurde die Datenakkumulation und die Temperatur innerhalb des Ofens bereits einige Minuten vor dem eigentlichen Temperatursprung aufgezeichnet. Das Experiment wurde durch Beheizen des Ofens bei maximaler möglicher Leistung gestartet. Um unnötige Hysteresen zu vermeiden wurde die automatische Regulierung der Temperatur abgeschaltet. Erst unmittelbar unterhalb der Zieltemperatur wird die Heizung des Ofens automatisch reguliert. Während der Experimente wurde die Temperatur innerhalb des Ofens protokolliert. Der Temperaturverlauf während der Messungen bei beiden Proben-Detektorabständen ist in der Abbildung 6.4 dargestellt. Wie zu erkennen ist, konnte für beide Proben-Detektorabstände ein identischer Temperaturverlauf realisiert werden. Der Ofen erreicht nach etwa 100 s seine Zieltemperatur. Das geringfügige Überschreiten der Zieltemperatur ist auf die thermische Trägheit und Regelkreisparameter zurückzuführen. Über die genaue Uhrzeit der jeweiligen Startzeitpunkte konnten die bei zwei und acht Metern aufgenommenen Streuprofile synchronisiert werden.

6.4 Temperatur aufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

Zunächst sollen die strukturellen Eigenschaften des thermoresponsiven Diblock Copolymers in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Zu den strukturellen Eigenschaften gehört die Form und die Größe der Mizellen sowie die Anordnung und Packung der Mizellen untereinander. Um dieser Frage zu untersuchen wurde ein temperaturabhängiges Neutronenkleinwinkelstreuexperiment im Temperaturintervall von 10 bis 35°C durchgeführt. Die Streukurven dieser Messreihe sind in der Abbildung 6.5a dargestellt.

¹¹Zwischen den einzelnen Messungen benötigt die Anlage je nach Detektorabstand weitere 18 bis 21 s zur Reinitialisierung der Anlage vor dem Start einer neuen Messung.

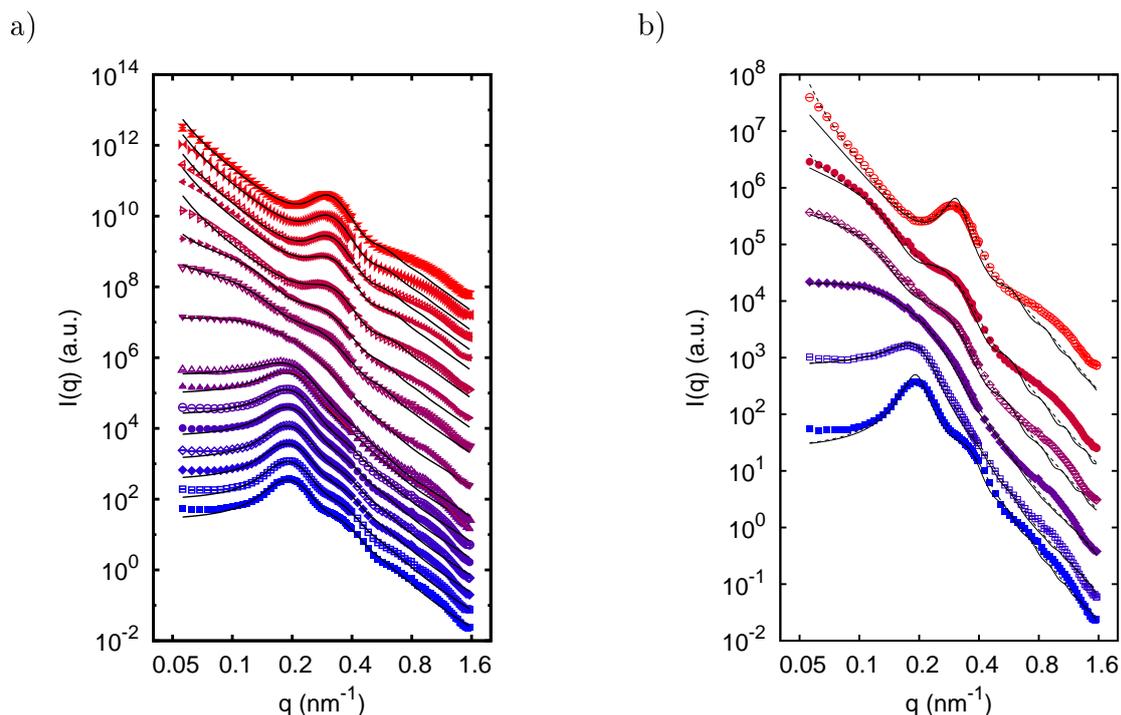


Abbildung 6.5: a) Neutronenkleinwinkelstreuungen in doppeltlogarithmischer Darstellung für verschiedene Temperaturen (von unten nach oben): 10, 15, 18, 20, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33 und 35 °C. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen des mit der instrumentellen Auflösung gefalteten Modells von 0.8 nm^{-1} an die Daten. b) Dieselben Daten wie unter a) für ausgewählte Temperaturen: Von unten nach oben: 10, 15, 26, 27, 28, 29, 35 °C. Die durchgezogenen Linien stellen das entfaltete Kern-Schale Modell dar. Das an die Kurve angepasste mit der instrumentellen Auflösung gefaltete Modell ist durch gestrichelten Linien ebenfalls wiedergegeben. Zur besseren Darstellung sind die Kurven vertikal skaliert.

Unterhalb von 27 °C zeigen die Daten einen deutlichen Korrelationspeak bei etwa $q_{Peak} \approx 0.2 \text{ nm}^{-1}$. Dieser entspricht ungefähr einem mittleren Abstand von $2\pi/q_{Peak} \approx 31.4 \text{ nm}$ zwischen den gequollenen Mizellen in der Lösung. Oberhalb von 0.3 nm^{-1} sind die Kurven durch den Formfaktor bestimmt. Das schwach ausgeprägte Minimum bei etwa $q_{min} \approx 0.5 \text{ nm}^{-1}$ ist das erste Minimum des Formfaktors zurückzuführen. Da beide Komponenten des Diblock Copolymers protoniert sind besteht kein ausgeprägter Kontrast zwischen dem Kern der Mizelle und seiner Schale.¹² In erster Näherung wird die Mizelle als eine Kugel mit homogener Streulängendichte betrachtet. Das erste Interferenzminimum des Formfaktors einer Kugel (Gl. 6.13) liegt bei etwa $qr = 4.49$. Der äußere Radius der Mizelle liegt damit näherungsweise 9 nm. Unter der Annahme, dass das D_2O bei 10°C ein gutes Lösungsmittel für das Polymer darstellt, ist $\alpha = 4/3$. Hieraus und mit Hilfe von (Gl. 6.5) ergibt sich ein Kernradius von etwa 4.7 nm.

¹²Die Überschuss der Streulängendichte im Kern ist $\Delta\rho_c = -4.95 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Unter Berücksichtigung des H/D-Austausches an der Amidgruppe ergibt sich eine Überschussstreulängendichte von $\Delta\rho_s = -4.92 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ im gequollenen und $\Delta\rho_s = -4.99 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ im kollabierten Zustand [215].

6.4 Temperatur aufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

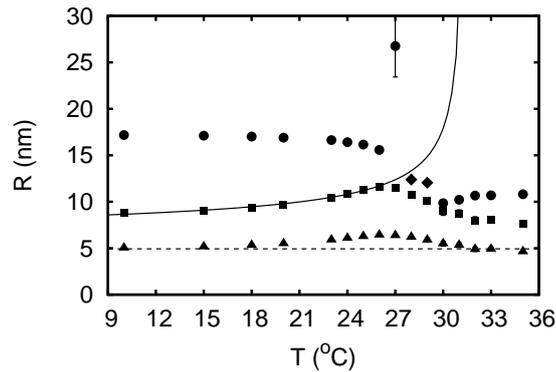


Abbildung 6.6: Radien in Abhängigkeit von der Temperatur. Percus-Yevick Korrelationsradius R_{PY} (Kreise), Korrelationsradius zwischen aggregierten Mizellen R_{CI} (Rauten), Schalenradius r_s (Quadrate), Kernradius r_k (Dreiecke). Die durchgezogene Kurve stellt eine Anpassung von (Gl. 6.26) dar. Die gestrichelte ist der Mittelwert des Kernradius aus den ersten und letzten drei Messungen. (Gl. 6.26).

Mit zunehmender Temperatur zwischen 10 und 27°C nimmt die Intensität des Korrelationspeaks kontinuierlich ab, bis dieser bei der Temperatur von 28°C vollständig verschwindet. Ab einer Temperatur von 29°C zeigt sich ein zunächst schwacher Korrelationspeak bei etwa 0.3 nm^{-1} . Dieser entspricht einem mittleren Abstand von etwa 20.9 nm zwischen kollabierten Mizellen. Dieser Korrelationspeak prägt sich mit steigender Temperatur weiter aus. Die Abbildung 6.5a zeigt neben den experimentellen Daten die Anpassung der mit der Auflösung gefalteten Modellfunktion (Gl. 6.23) in (Gl. 2.5) bis 0.8 nm^{-1} . Da sich der Kernradius nicht aus der freien Anpassung des Modells an die Daten bestimmen, wurde die Kurvenanpassung unter der Nebenbedingung (Gl. 6.5) durchgeführt. Die angepassten Kurven geben unterhalb von 27°C die Streudaten auch außerhalb des Anpassungsintervalls wieder. Für höhere Temperaturen treten jedoch deutliche Abweichungen bei großen Streuvektoren zwischen dem Modell und den Daten auf.¹³

Die Abbildung 6.5b zeigt für ausgewählte Neutronenstreukurven neben der angepassten gefalteten Modellfunktion auch das entfaltete Modell. Bei Temperaturen oberhalb und unterhalb der Phasenübergangstemperatur tritt ein Korrelationspeak auf. Aufgrund der experimentellen Auflösung erscheint der Peak verbreitert und seine Intensität ist geringer. Ein weiterer Einfluss der instrumentellen Auflösung zeigt sich in der Porod Streuung. Der Verlauf der experimentellen Kurven ist steiler als durch das Porod Gesetz vorhergesagt wird. Dieser Effekt wird durch numerische Simulationen [14] bestätigt. Demnach wird die Vorwärtsstreuung bis zu einem Faktor zwei überschätzt.

In der Abbildung 6.6 ist der Percus-Yevick Hartkugelradius R_{PY} , der Schalenradius r_s und der Kernradius r_c der Mizelle in Abhängigkeit von der Temperatur wieder-

¹³Die Streudaten lassen sich formal im gesamten Intervall mit dem Modell beschreiben. Hierzu muss allerdings die Überschussstrelängendichte in der Schale ebenfalls angepasst werden. Formal nimmt die Überschussstrelängendichte in der Schale während des Phasenübergangs auf das Doppelte zu. Dieses Ergebnis erscheint unphysikalisch und wurde daher verworfen.

gegeben. Der Korrelationsradius liegt mit etwa 17.2 nm geringfügig oberhalb der eingangs durchgeführten Abschätzung. Bis zu einer Temperatur von 26°C nimmt dieser mit ansteigender Temperatur geringfügig ab. Zwischen 10 und 27°C nimmt der Radius der Mizelle von 8.8 auf 11.6 nm zu. Dieser unerwartete Effekt wird auch bei Mizellen aus thermoresponsiven Triblock P(S-b-NIPAM-b-S) beobachtet [1]. Die Autoren erklären diesen Effekt dadurch, dass PNIPAM bei niedrigen Temperaturen in der Nähe des Kerns konzentriert ist und mit zunehmender Temperatur äquilibriert, womit eine Ausdehnung der Mizelle verbunden ist.

An dieser Stelle soll eine weitere Interpretation dieses Phänomens vorgestellt werden. Es ist weitgehend akzeptiert, dass komplexe Flüssigkeiten, zu denen auch Polymerlösungen und mizellare Lösungen gehören, in der Nähe eines kritischen Punktes das universale Verhalten einer einfachen Flüssigkeit aufweisen [10]. Die Schale der Mizelle besteht aus einer konzentrierten Mischung aus PNIPAM und Wasser. Wie die Untersuchung der PNIPAM/Wasserlösung in Kapitel 3 gezeigt hat, wird das System durch die Korrelationslänge ξ_{OZ} charakterisiert, die in der Nähe des kritischen Punktes divergiert. Die Streuung wird in diesem Fall durch ein Ornstein-Zernike Gesetz beschrieben. Um die Streufunktion (Gl. 6.24) ohne Porod Beitrag mit dem Ornstein-Zernike Verhalten bei kleinen Streuvektoren zu vergleichen, sei die inversen Streufunktion (Gl. 6.24) bis zur zweiten Ordnung in q

$$\frac{1}{I(q)} \approx \frac{1}{I_0 S_{PY}(0)(1+z)} \left(1 + (\xi_P^2 + \xi_{Cluster}^2 - \xi_{PY}^2) q^2 \right) \approx \frac{1 + \xi_{OZ}^2 q^2}{I_{OZ}} \quad (6.25)$$

entwickelt. Die formalen Korrelationslängen ξ_P , ξ_{PY} , $\xi_{Cluster}$ ergeben sich jeweils aus dem zweiten Taylorkoeffizient des Formfaktors (Gl. 6.10) bzw. der Strukturformfaktoren (Gl. 6.16) und (Gl. 6.21). Der Vergleich mit dem Ornstein-Zernike Gesetz (Gl. 3.7) zeigt, dass die Korrelationslänge ξ_{OZ} näherungsweise von dem Form und Strukturfaktor abhängt. Für den Fall einer homogenen Kugel ergibt sich unter Vernachlässigung der Polydispersität aus dem Formfaktor (Gl. 6.13) der formale Beitrag $\xi_P = r/\sqrt{5}$ zur Korrelationslänge. Es ist daher naheliegend anzunehmen dass der Mizellenradius r_S auch Beiträge einer divergierenden Korrelationslänge enthält. Daher wird folgender empirische Ansatz untersucht:

$$r_S(T) = r_{S0} + \text{konst.} |T - T_c|^{-1/2} . \quad (6.26)$$

Wie die Abbildung 6.6 zeigt, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Mizellenradien unterhalb von 27°C erfolgreich wiedergeben. Aus der Extrapolation der Kurve ergibt sich eine Divergenz der Korrelationslänge bei $T_c = 31.3 \pm 1.2^\circ\text{C}$. Diese Temperatur kann mit dem Literaturwert für die LCST von PNIPAM identifiziert werden. Der unkritische Beitrag zum Mizellenradius beträgt $r_{S0} = 5.6 \pm 0.7$ nm.

Eine Möglichkeit die beobachtete Quellung der Mizelle unterhalb der Phasenseparation zu erklären ist in [2] gegeben: Die Polymerketten dehydrieren zunächst in der Nähe des Mizellenkerns, worauf Wasser abgegeben wird. Die Polymerketten ordnen sich nun so an, dass Wasser zwischen benachbarten Kettensegmente Wasserstoffbrückenbindungen aufbauen [165]. Die Konformationsänderungen führen zu einer Streckung der Polymerkette.

6.4 Temperaturaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

Bei 27 °C nimmt der Korrelationsradius R_{PY} sprunghaft zu. Dieser Sprung lässt sich dadurch erklären, dass jeweils zwei Mizellen miteinander fusionieren. In diesem Fall wird durch die Anpassung des Percus-Yevick-Strukturfaktors der Abstand zwischen den Paaren aggregierter Mizellen bestimmt. Dieser ist etwas kleiner als der doppelte Abstand zwischen nicht aggregierten Mizellen. Für die Temperaturen lässt sich der Korrelationsradius R_{Cl} zwischen den aggregierten Mizellen in einem Cluster bestimmen. Der Korrelationsradius R_{Cl} ist geringfügig größer als der Mizellenradius r_S . Hieraus ergibt sich, dass sich die Mizellen innerhalb der Cluster berühren. Die Cluster enthalten in diesem Temperaturfenster drei bis vier Mizellen. Während dieser Phase ändern sich die Mizellenradien nur geringfügig.

Ab 30 °C kollabieren die Mizellen und erreichen schließlich einen neuen Gleichgewichtsradius von etwa 8 nm. Gleichzeitig fusionieren kleinere Cluster zu größeren Aggregaten. Innerhalb dieser Aggregate ist die Struktur ähnlich zu einer Flüssigkeit. Folglich kann diese Struktur durch einen Percus-Yevick-Strukturfaktor beschrieben werden. Der Korrelationsabstand zwischen den nicht kollabierten Mizellen in den kleinen Clustern und den kollabierten Mizellen der großen Cluster bleibt mit 10 nm näherungsweise konstant. Dies bedeutet, dass der Raum zwischen den kollabierten Mizellen durch Wasser aus der Dehydration der Mizellenschale gefüllt ist.

Wie der Mizellenradius nimmt auch der Radius des Kerns in der Nähe von 27 °C scheinbar zu. Da der Kern aus dem nicht thermoresponsiven Polystyrol besteht, ist für diesen keine Änderung des Volumens zu erwarten. Es ist anzunehmen, dass die scheinbare Zunahme des Kernradius die Divergenz einer Ornstein-Zernike-Korrelationslänge hervorgerufen wird. Das Verhalten eines Systems in der Nähe eines kritischen Punktes wird häufig durch thermische Fluktuationen und die Divergenz der Korrelationslänge bestimmt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass dieser Effekt auch zu der hier beobachteten scheinbaren Zunahme des Mizellen- bzw. des Kernradius führt. Eine mögliche Beeinflussung des Formfaktors durch thermische Fluktuationen wird weiter unten separat diskutiert. Deutlich unterhalb der Phasenseparation kann jedoch davon ausgegangen werden, dass thermische Fluktuationen den Formfaktor nicht beeinflussen. Unter dieser Annahme lässt sich der tatsächliche Kernradius aus dem Mittelwert der ersten Messpunkte zu $r_c = 4.93 \pm 0.13$ nm bestimmen. Dieser Wert weicht nur geringfügig von der Eingangs durchgeführten Abschätzung ab.

Die innere Struktur der Mizellenschale ist durch den α -Exponenten bestimmt. Dieser ist in Abhängigkeit von der Temperatur in der Abbildung 6.7a dargestellt. Zwischen 10 und 20 °C liegt der α -Exponent zwischen 0.72 und 0.79. Dieser Wert ist deutlich kleiner als von einem guten Lösungsmittel ($\alpha = 4/3$) bzw. in einer Theta-Lösung ($\alpha = 1$) zu erwarten ist. Daher sind die Mizellen auch weit unterhalb der Phasenseparation nicht vollständig gequollen. Möglicherweise bildet sich eine dichtere homogene PNIPAM-Schicht in der Nähe des Mizellenkerns. Hierdurch ergäbe sich ein kleinerer α -Exponent für die gesamte Mizellenschale.¹⁴ Bei der Annäherung

¹⁴Eine Erweiterung des hier vorgestellten Modells der Mizelle auf ein Dreischicht-System, welches aus einem homogenen PS-Kern, einer homogenen PNIPAM-Schicht, einer inhomogenen mittleren PNIPAM-Schicht unter Theta-Bedingung und einer äußeren PNIPAM-Schicht in einem guten

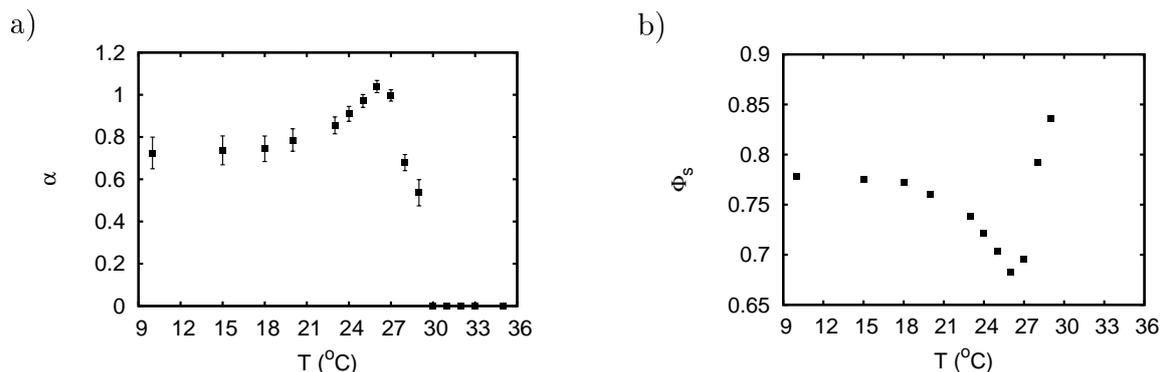


Abbildung 6.7: a) α -Exponent in Abhängigkeit von der Temperatur. b) PNIPAM-Volumenfraktion in der Mizellenschale Φ_S (Gl. 6.3).

der Temperatur an 27 $^{\circ}\text{C}$ steigt der α -Exponent auf eins an. Die Mizellen befinden sich demnach in einer Theta-Lösung. Zwischen 27 und 29 $^{\circ}\text{C}$ nimmt der α -Exponent kontinuierlich ab und verschwindet schließlich. Oberhalb von 30 $^{\circ}\text{C}$ sind die Mizellen kollabiert und bilden eine homogen Schmelze. In diesem Fall wird $\alpha = 0$ gesetzt.

Die mittlere Volumenfraktion des PNIPAMs in der Mizellenschale nach (Gl. 6.3) ist in der Abbildung 6.7b dargestellt. Bei 10 $^{\circ}\text{C}$ enthält die Schale im Mittel 20% Wasser. Der Wasseranteil in der Schale nimmt mit steigender Temperatur scheinbar zu. Dies ist eine direkte Konsequenz der oben aufgeführten scheinbaren Ausdehnung der Mizellen. Zwischen 27 und 29 $^{\circ}\text{C}$ dehydriert das PNIPAM in der Mizellenschale, wodurch der mittlere Wassergehalt in der Mizelle abnimmt. Oberhalb von 30 $^{\circ}\text{C}$ sind die Mizellen vollständig dehydriert.

Die Volumenfraktion η des Percus-Yevick-Strukturfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur ist in der Abbildung 6.8a dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen beträgt die Volumenfraktion etwa 40%. Dieser Wert ist etwas größer als aufgrund der Präparation zu erwarten ist (etwa 30%) und ist auf das Quellen der PNIPAM-Ketten in der Mizellenschale zurückzuführen. Bei der Annäherung an den Phasenübergang nimmt die Volumenfraktion stark ab, und erreicht bei 27 $^{\circ}\text{C}$ ein Minimum von etwa 5%. Da zwischen 27 und 30 $^{\circ}\text{C}$ kein Percus-Yevick-Strukturfaktor an die Daten angepasst werden konnte, wurde die Volumenfraktion in diesem Temperaturfenster auf Null gesetzt. In diesem Temperaturbereich lässt sich jedoch der Strukturfaktor der zu Clustern aggregierten Mizellen mithilfe von (Gl. 6.21) bestimmen. Die Cluster bestehen aus drei bis vier Mizellen. Es ist anzunehmen, dass die Mizellen in den Clustern sich tetraederförmig anordnen, um die Grenzfläche zwischen Polymer und Wasser zu minimieren. Die Struktur der Cluster kann also als eine "gelockerte" Diamantstruktur aufgefasst werden. Hieraus ergibt sich, dass die Packungsdichte in den Clustern etwa geringer ist als die Packungsdichte der Diamantstruktur ($\sqrt{3}\pi/16 \approx 34\%$). Unter dieser Annahme, kann die Lücke in der Abbildung 6.8 zwischen 27 und 30 $^{\circ}\text{C}$ geschlossen werden. Ab 30 $^{\circ}\text{C}$ kann der Percus-Yevick-Strukturfaktor wieder bestimmt werden. Die Packungsdichte der kollabierten Mizellen erreicht schließlich mit 40% denselben Wert wie weit unterhalb der Phasenseparation.

Lösungsmittel besteht, erwies sich zur Anpassung die Daten als ungeeignet.

6.4 Temperatur aufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

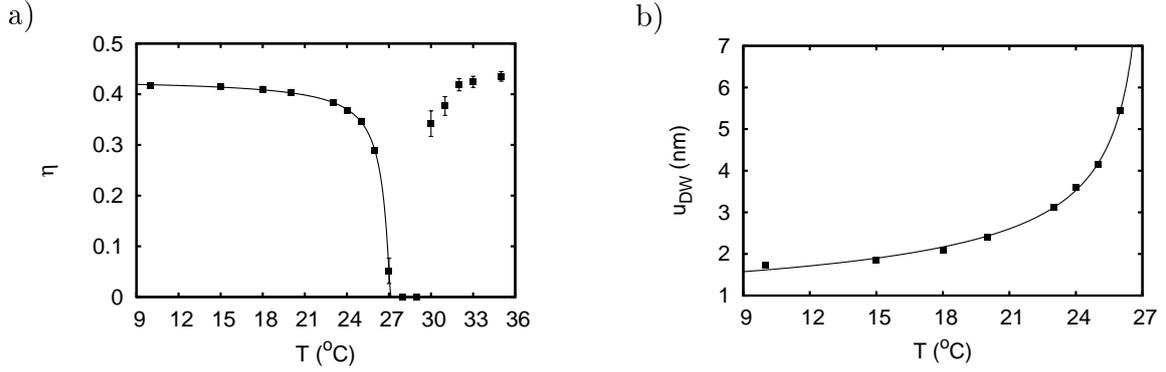


Abbildung 6.8: a) Volumenfraktionen η des Percus-Yevick-Strukturfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Kurve ist eine Anpassung an (Gl. 6.29). b) Debye-Waller-Auslenkung u_{DW} nach (Gl.6.30). Die Kurve zeigt ein Potenzverhalten analog zur Ornstein-Zernike-Korrelationslänge (Gl. 3.9).

Die Abnahme der Volumenfraktion in der Nähe des Phasenübergangs steht im Widerspruch zum Temperaturverlauf des Schalenradius. Werden die Mizellen als harte Kugeln aufgefasst, so ist ebenfalls nach (Gl. 6.16) eine Abnahme des Mizellenradius zu erwarten. Unter der Annahme, dass jeweils zwei Mizellen bei 27 °C miteinander fusionieren, halbiert sich die Mizellendichte ρ_M . Mithilfe von (Gl. 6.16) lässt sich der Mizellenradius bei 27 °C zu

$$r_S(27 \text{ °C}) = r_S(10 \text{ °C}) \sqrt[3]{\frac{\eta(27 \text{ °C})\rho_M(10 \text{ °C})}{\eta(10 \text{ °C})\rho_M(27 \text{ °C})}} \approx 5.7 \text{ nm} \quad (6.27)$$

abschätzen. Dieser Wert ist konsistent mit dem unkritischen Beitrag (5.6 nm) zum Mizellenradius.

Die Struktur der mizellaren Lösung wird durch den Percus-Yevick-Strukturfaktor beschrieben. Der Ansatz von Percus-Yevick setzt voraus, dass die Mizellen sich wie harte Kugeln verhalten. In einem System aus harten Kugel kann keine Phasenseparation stattfinden. Wie oben dargestellt wurde, aggregieren die Mizellen aufgrund einer attraktiven Wechselwirkung zwischen diesen zu Clustern sobald die kritischen Temperatur überschritten wird. Unterhalb der Phasenseparation treten jedoch thermische Fluktuationen in der Verteilung der Mizellen auf. Hierdurch wird die Struktur eines reinen Hartkugelsystems, wie es durch den Percus-Yevick-Strukturfaktor beschrieben wird, gestört. Diese durch die thermischen Fluktuationen hervorgerufene Auslenkung u der Mizellen aus den "Gitterpositionen" des Hartkugelsystems führt, ähnlich wie bei einem kristallinen Festkörper, zu einer Abnahme der Intensität des Korrelationspeaks. Für einen Kristall ist der Zusammenhang zwischen der thermischen Auslenkung der Atome und dem Intensitätsabfall durch den Debye-Waller-Faktor bestimmt [118]. Wie die Abbildung 6.2a zeigt, hängt die Intensität des Percus-Yevick-Strukturfaktors von der Volumenfraktion ab. Um mit dem Hartkugelansatz dennoch die auftretenden thermische Fluktuationen erfassen zu können, wird die Percus-Yevick-Volumenfraktion um einen Debye-Waller-Faktor ergänzt:

$$\eta(q) = \eta_0 \exp(-\langle u^2 \rangle q^2 / 3). \quad (6.28)$$

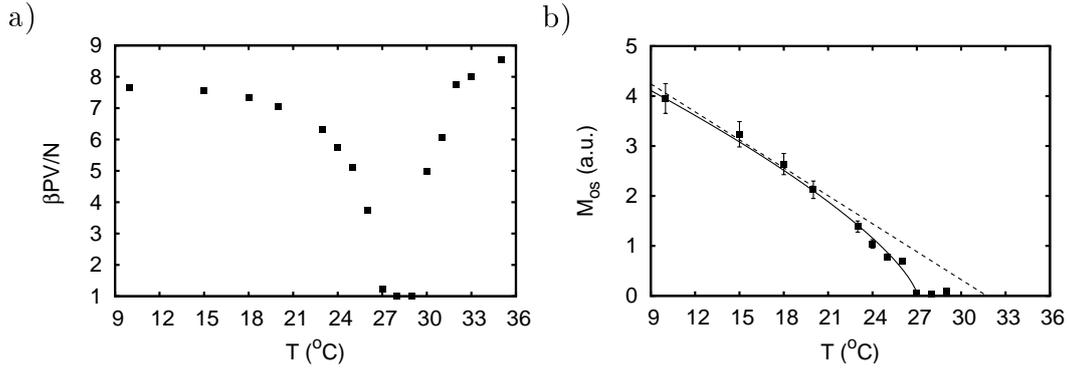


Abbildung 6.9: Carnahan-Starling Zustandsgleichung und osmotisches Modul in Abhängigkeit von der Temperatur. a) Carnahan-Starling Zustandsgleichung (Gl.6.31). b) Osmotisches Modul nach (Gl. 6.32). Die durchgezogene Kurve stellt eine Anpassung eines allgemeinen Potenzgesetzes (Gl. 6.33), die gestrichene Kurve eine Extrapolation im Rahmen der Molekularfeld-Näherung dar. Die Daten sind skaliert.

Hierin ist η_0 die Volumenfraktion weit unterhalb der Phasenseparation und $\langle u^2 \rangle$ das mittlere Auslenkungsquadrat der Mizellen aus ihren “Gitterpositionen”. Im folgenden soll angenommen werden, dass die Auslenkungen $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ der Mizellen von der Ornstein-Zernike-Korrelationslänge abhängen bzw. dieser entspricht. Hieraus ergibt sich die Proportionalität $\langle u^2 \rangle \propto \xi^2 \propto |T - T_c|^{-2\nu}$. Zusammen mit (Gl. 6.28) ergibt sich folgende Ansatz um die Temperaturabhängigkeit der Volumenfraktion in der Abbildung 6.8a zu beschreiben:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp(-A|T - T_c|^{-2\nu}). \quad (6.29)$$

Aus der Anpassung ergibt sich die unkritische Volumenfraktion $\eta_0 = 43.1\%$ und die kritische Temperatur $T_c = 27.24 \pm 0.04$ °C. Der kritische Exponent $\nu = 0.51 \pm 0.04$ ist mit der Vorhersage der Molekularfeld-Näherung identisch.¹⁵

Die Position des Korrelationspeaks hängt über $q \approx \pi/R_{PY}$ näherungsweise von dem Percus-Yevick-Korrelationsradius ab. Zusammen mit (Gl. 6.28) folgt die Debye-Waller-Auslenkung:

$$u_{DW} = \sqrt{\langle u^2 \rangle} = \frac{1}{\pi} \sqrt{3 \log \left(\frac{\eta_0}{\eta(T)} \right)} R_{PY}. \quad (6.30)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Debye-Waller-Auslenkung u_{DW} (Gl. 6.30) unterhalb des Phasenseparation ist in der Abbildung 6.8b wiedergeben. Hierzu wurde der Wert für die unkritische Volumenfraktion aus der oberen Anpassung übernommen. Die Debye-Waller-Auslenkung zeigt wie erwartet ein Potenzverhalten analog zu einer Ornstein-Zernike-Korrelationslänge. Aus der Anpassung eines zu (Gl. 3.9) analogen Potenzgesetzes ergibt sich die kritische Temperatur $T_c = 27.34 \pm 0.21$ und der kritische Exponente $\nu = 0.47 \pm 0.04$. Beide Ergebnisse bestätigen das obere Resultat.

¹⁵Diese Analyse erweitert die in [2] vorgestellte Interpretation.

6.4 Temperatur aufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

Der Druck in der mizellare Lösung lässt sich unter der Annahme eines idealen Hartekugelsystems mithilfe der Carnahan-Starling-Zustandsgleichung [34, 125]

$$\beta PV/N = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (6.31)$$

bestimmt. Hierbei ist P der Druck, V/N die Teilchendichte und $\beta^{-1} = k_B T$. Die Abbildung 6.9a zeigt den reduzierten Druck (Gl. 6.31) in Abhängigkeit von der Temperatur. Weit unterhalb des Phasenübergangs ist der Druck in der mizellaren Lösung um etwa das achtfache (7.7-fache) größer als ein ideales Gas. Mit zunehmender Temperatur fällt der Druck in der Lösung auf das 1.2-fache eines idealen Gases ab. Sobald die Mizellen vollständig kollabieren, steigt der Druck in der Lösung wieder auf das etwa achtfache an.

Bei der Annäherung an den Phasenübergang nehmen die thermischen Fluktuationen in der Lösung und in der Mizellenschale zu und das osmotische Modul M_{os} ab. Nach der Entwicklung (Gl. 6.25) ist das osmotische Modul ist umgekehrt proportional zur Vorwärtsstreuung $I(q = 0)$ von (Gl. 6.24)

$$M_{os} \propto \frac{1}{I_0 S_{PY}(0)(1+z)} \quad (6.32)$$

Das osmotische Modul nach (Gl.6.32) ist in der Abbildung 6.9 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass das osmotische Modul der Mizellenlösung unterhalb von 27 °C kontinuierlich abnimmt. Dies bedeutet, dass die Lösung zunehmend instabiler wird. Dies ist ein charakteristisches Merkmal eines Phasenübergangs zweiter Ordnung. Wie bereits in Kapitel 3 dargestellt unterliegt das osmotische Modul in der Nähe eines kritischen Punktes einem Potenzgesetz

$$M_{os} \propto |T - T_c|^\gamma \quad (6.33)$$

Unterhalb von 20 °C lässt sich das osmotische Modul gut durch die Molekularfeld-Näherung beschreiben. In diesem Fall ist der kritische Exponent $\gamma = 1$. Durch die Extrapolation ergibt sich in diesem Falle eine kritische Temperatur von 31.7 ± 1.5 °C. Dieser Wert für die kritische Temperatur ist identisch mit demjenigen, der aus der Analyse der Temperaturabhängigkeit des Mizellenradius folgt (31.3 ± 1.2 °C). Im Rahmen des experimentellen Fehlers lässt sich diese Temperatur mit der LCST identifizieren. Eine bessere Wiedergabe aller Messdaten bis 27 °C lässt sich durch die Anpassung des allgemeinen Potenzgesetzes erreichen. In diesem Fall ergibt sich eine kritische Temperatur von $T_c = 27.04 \pm 0.03$ °C und ein kritischer Exponent von $\gamma = 0.71 \pm 0.06$. Dieser kritische Exponent ist wesentlich kleiner als derjenige, welcher von der Molekularfeld-Näherung vorausgesagt wird. Er lässt sich insbesondere keiner Universalitätsklasse zuordnen. Möglicherweise stimmt diese Ergebnis jedoch mit einem diskontinuierlichen Phasenübergang überein. Bei 27 °C wirkt sich die mechanische Instabilität nur auf die mizellare Lösung aus und nicht jedoch auf die mechanische Stabilität der Mizellenschale. Dies hat zur folge, dass die Mizellen erst miteinander fusionieren, bevor die kollabieren.

6 PNIPAM basiertes Diblock-Copolymer

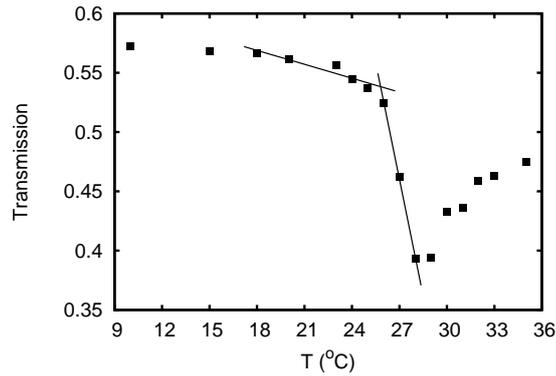


Abbildung 6.10: Transmission der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die beiden Geraden schneiden sich im Trübungspunkt.

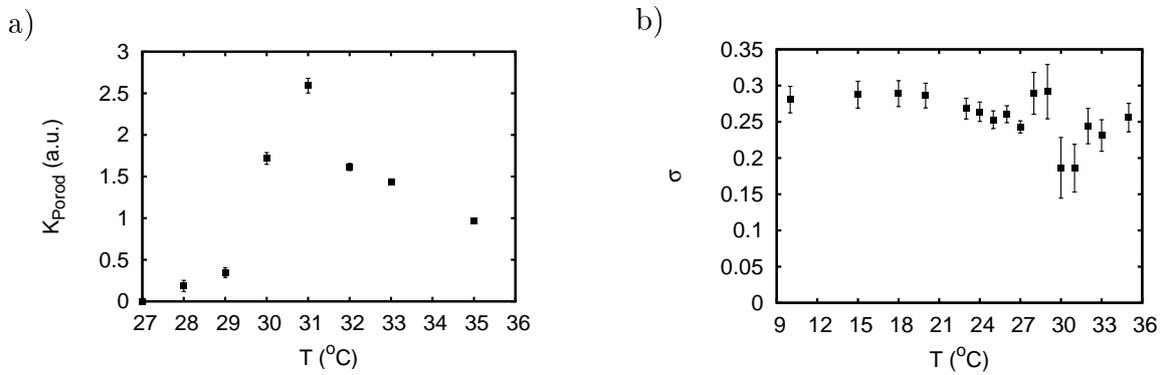


Abbildung 6.11: Porod Amplitude K_{Porod} und die normalisierte Standardabweichung σ in Abhängigkeit von der Temperatur. a) Porod-Amplitude K_{Porod} . b) Normalisierte Standardabweichung σ .

Die Aggregation der Mizellen führt zu einer Eintrübung der Probe. Dies zeigt die Temperaturabhängigkeit der Probe in der Abbildung 6.10. Bei Raumtemperatur liegt die Transmission der Probe bei etwa 56%. Zwischen 26 und 28 $^{\circ}\text{C}$ nimmt diese auf 40% ab. Der Beginn der Eintrübung der Probe liegt knapp unter 26 $^{\circ}\text{C}$ und stellt die binodale Temperatur dar. Mit fortschreitender Aggregation von Mizellen in Clustern nimmt die Phasenseparation zu. Dies führt zu einem Anstieg der Transmission oberhalb von 30 $^{\circ}\text{C}$.

Die Entstehung von Aggregaten aus Mizellen ist identisch mit der Bildung von polymerreichen und wasserreichen Domänen in der Lösung. Diese Domänen sind durch Grenzflächen von einander getrennt. Die Porod Amplitude K_{Porod} und damit auch die volumenspezifische Oberfläche sind in der Abbildung 6.11a in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Von 28 bis 31 $^{\circ}\text{C}$ nimmt die volumenspezifische Oberfläche kontinuierlich zu. Dies ist auf die Aggregation von Mizellen zu Clustern zurückzuführen. Erst wenn die Cluster untereinander zu größeren Aggregation fusionieren nimmt die volumenspezifische Oberfläche wieder ab.

In der Abbildung 6.11b ist die normalisierte Standardabweichung σ der Schulz-Zimm Verteilung in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Bis zu einer

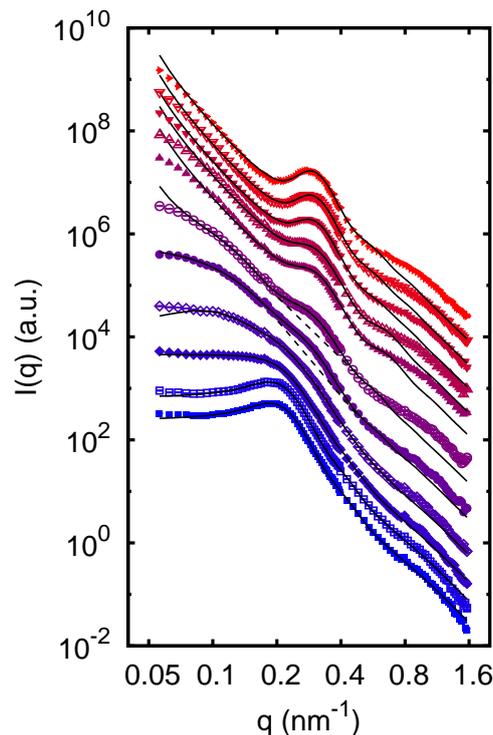


Abbildung 6.12: Neutronenkleinwinkelstreudaten nach einem Temperatursprung von 26 auf 31 °C für die folgenden ausgewählten Zeitpunkte: -9, 24, 56, 121, 219, 416, 728, 761, 1550, 2383, 3171 s (von unten nach oben). Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen des mit der Auflösungsfunktion gefalteten Modells im Intervall zwischen 0.08 und 0.8 nm⁻¹ dar. Die gestrichelten Linien dienen zur optischen Hervorhebung des Korrelationspeaks. Zur besseren Darstellung sind die Daten vertikal skaliert.

Temperatur von 27°C ist σ nahezu konstant. Oberhalb fällt dieser zunächst ab und steigt anschließend wieder geringfügig an.

6.5 Zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuung

Nach der temperaturabhängigen Untersuchung des Volumenphasenübergangs des thermoresponsiven Diblock Copolymers im vorausgegangenen Abschnitt, sollen nun die kinetischen Aspekte dieses Phasenübergangs untersucht werden. Hierzu wurde ein Temperatursprung von 26 auf 31 °C durchgeführt und Neutronenkleinwinkelstreudaten zeitaufgelöst aufgenommen.

In der Abbildung 6.12 sind Neutronenkleinwinkelstreudaten nach einem Temperatursprung von 26 nach 31 °C für einige ausgewählte Zeitpunkte wiedergegeben. Unmittelbar vor und nach dem Beginn des Temperatursprungs (-9 bzw. 24 s) tritt ein Korrelationspeak bei 0.2 nm⁻¹ auf. Dieser korrespondiert mit einem mittleren Mizellenabstand von 31 nm. Nach etwa zwei Minuten verschwindet der Korrelationspeak vollständig. Für Streuvektoren unterhalb von 0.2 nm⁻¹ liegen alle Messpunkte auf einem konstanten Plateau. Dieses Phänomen zeigte sich bereits bei der temperaturabhängigen Untersuchung des Phasenübergangs bei einer Temperatur

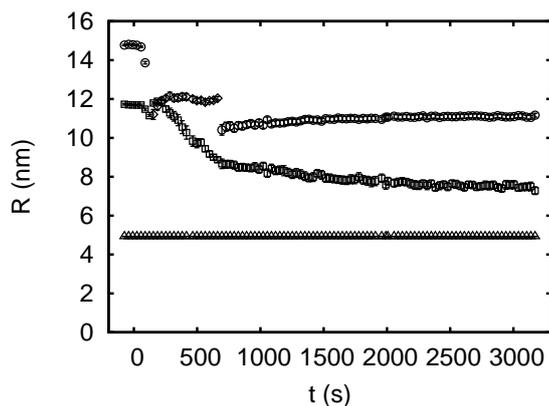


Abbildung 6.13: Zeitliche Entwicklung des Percus-Yevick Korrelationsradius R_{PY} (Kreise), des Korrelationsradius zwischen aggregierten Mizellen R_{Cl} (Rauten) des Schalenradius r_s (Quadrate) und des Kernradius r_c (Dreiecke) nach einem Temperatursprung von 26 nach 31 °C.

von 27 °C. In den unmittelbar darauf folgenden Entwicklungsstadien, hier repräsentative durch eine Messung nach etwa 221 s dargestellt, zeigt sich insbesondere eine Zunahme der Streuintensität bei kleinen q -Werten. Nach etwa 416 s bildet sich ein schwacher Korrelationspeak in der Nähe von 0.3 nm^{-1} heraus. Dieser wird durch zu Clustern aggregierten Mizellen hervorgerufen. Bis etwa 728 s nimmt die Intensität diese Korrelationspeaks zunächst langsam zu. In den unmittelbar aufeinander folgenden Messungen zwischen 728 und 761 s nimmt die Intensität des Korrelationspeaks jedoch besonders deutlich zu. Die Strukturbildung muss daher innerhalb dieses Zeitintervalls besonders schnell ablaufen. Im weiteren zeitlichen Verlauf lassen sich keine weiteren strukturellen Veränderungen feststellen wie die Streukurven zwischen 1550 und 3171 s zeigen.

In der Abbildung 6.13 ist die zeitliche Entwicklung des Percus-Yevick Korrelationsradius R_{PY} , des Korrelationsradius zwischen aggregierten Mizellen R_{Cl} , des Schalenradius r_s und des Kernradius r_c nach einem Temperatursprung von 26 nach 31 °C wiedergegeben. Eine freie Anpassung aller relevanten Längenskalen war nicht möglich. Es wurde daher der Kernradius, aus der statischen Analyse ($r_c = 4.93 \text{ nm}$) übernommen.

Vor Beginn des Temperatursprungs liegt der Mizellenradius bei 11.7 nm. Dieser Wert für den Mizellenradius ist nahezu identisch mit demjenigen, der sich aus der statischen Messung für 26 °C ergab. Für den Korrelationsradius zwischen den Mizellen ergibt sich mit 15.7 nm ein etwas größerer Wert als in der temperaturabhängigen Messung. Zwischen 90 und 121 s springt der Korrelationsradius auf 30 nm (in der Abbildung 6.13 nicht dargestellt). Dieser Korrelationsradius stellt den mittleren Abstand zwischen zu Cluster dar, die durch Aggregation von Mizellen gebildet werden. Zwischen 154 und 662 s lässt sich der Korrelationsradius R_{Cl} zwischen den Mizellen innerhalb der Cluster bestimmen. Dieser liegt zwischen 12.1 und 12.2 nm. Da die Radien der Mizellen bis 220 s in etwa genau so groß sind, bedeutet dies, dass die Mizellen sich gegenseitig berühren.

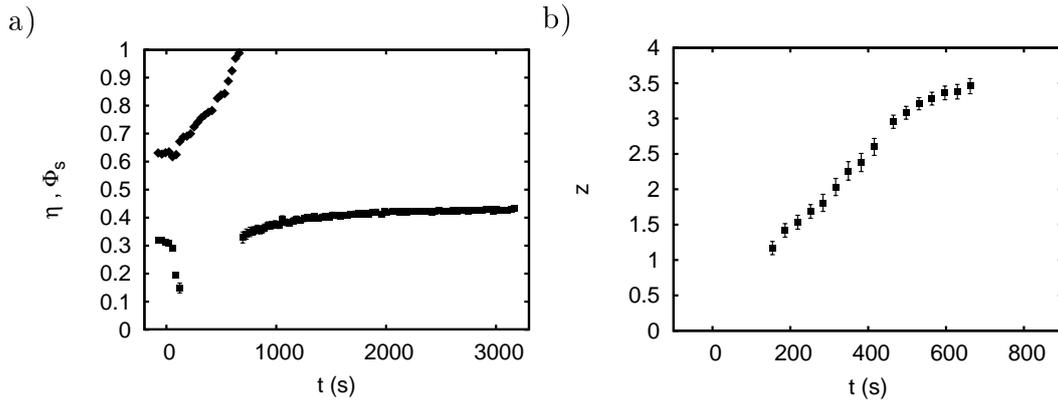


Abbildung 6.14: Percus-Yevick Volumenfraktion η , Volumenfraktion des Polymers in der Mizellenschale Φ_s (Gl. 6.3) und Anzahl der nächsten Nachbarn z einer Mizelle innerhalb eines Clusters in Abhängigkeit von der Zeit nach einem Temperatursprung von 26 nach 31 °C. a) Percus-Yevick Volumenfraktion η (Quadrate) und Volumenfraktion des Polymers in der Schale Φ_s (Rauten). b) Anzahl der nächsten Nachbarn z einer Mizelle.

Zwischen 220 und 760 s nimmt der Mizellenradius von etwa 12 nm auf 8 nm mit der Zeit ab. Während dieser Zeitspanne bleibt der Korrelationsabstand zwischen aggregierten Mizellen nahezu konstant. Der Korrelationsabstand zwischen den Clustern kann in diesem Zeitfenster jedoch nicht bestimmt werden. Im weiteren zeitlichen Verlauf fusionieren die Clustern zu größeren Aggregate. Die Struktur im Inneren der Aggregate ist ähnlich einer mizellaren Lösung. Folglich lässt sich die innere Struktur durch einen Percus-Yevick Strukturfaktor beschreiben. Da zur Beschreibung der inneren Struktur innerhalb der Cluster unterschiedliche Modelle verwendet werden, ergibt sich scheinbar ein Sprung des Korrelationsradius zwischen den Mizellen von R_{Cl} auf R_{PY} .

Die Abbildung 6.14a zeigt die Percus-Yevick Volumenfraktion η und die Volumenfraktion des Polymers in der Mizellenschale Φ_s (nach Gl. 6.3) in Abhängigkeit von der Temperatur nach einem Temperatursprung von 26 auf 31 °C. Vor dem Beginn des Temperatursprungs ist die Packungsdichte der Mizellen mit 31% nur geringfügig größer als aufgrund der statischen temperaturabhängigen Messung bei 26 °C zu erwarten ist. Die Packungsdichte nimmt unmittelbar nach der Erhöhung der Temperatur auf 15% innerhalb von etwa 100 s ab. Wie die qualitative Analyse der Streudaten zeigte, tritt ein Verlust des Strukturfaktors nach etwa 120 s auf. In der Zeit zwischen 120 und 660 s lassen sich die Percus-Yevick Parameter nicht aus den Daten extrahieren. In diesem Zeitfenster nehmen die Mizellenradien wie die Abbildung 6.13 ab. Das durch die Dehydratation der PNIPAM-Ketten freiwerdenden Wasser wird aus der Mizellenschale in die Umgebung abgegeben. Hierdurch nimmt der Polymeranteil bis zur vollständigen Hydratation der Mizelle bis 660 s zu. Nach etwa 750 s fusionieren die Mizellen zu größeren Aggregaten. Die Struktur innerhalb dieser Aggregate lässt sich durch einen Percus-Yevick Strukturfaktor beschreiben. Die Volumenfraktion der Mizellen innerhalb der Aggregate nimmt ab 700 s kontinuierlich von 32 auf 43% zu. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Erfahrung aus der temperaturlösten Messreihe.

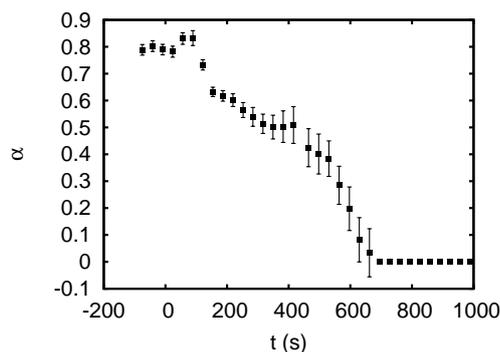


Abbildung 6.15: α -Exponent in Abhängigkeit von der Zeit nach einem Temperatursprung von 26 auf 31 °C.

Die Anzahl an benachbarten Mizellen in einem Cluster ist in der Abbildung 6.14b wiedergegeben. Nach 150 s nach dem Temperatursprung lassen Cluster nachweisen. In diesem Fall aggregieren zunächst jeweils zwei Mizellen zu einem Dimer. Die Anzahl der nächsten Nachbarn z nimmt bis etwa zur 500 s linear mit der Zeit zu. Für den Fall, dass die Bindungsenergie zwischen den Mizellen in den Clustern gering ist, reichen thermische Aktivierungen aus um die Mizellen innerhalb des Clusters dicht zu packen. Dies bedeutet, dass die Mizellen sich zu tetraederförmigen Clustern zusammensetzen. Zu diesem Zeitpunkt ist der Korrelationsradius jedoch größer als die Radien der Mizellen. Die Anordnung der Mizellen in einem Cluster ist daher nicht dicht gepackt. Zwischen 500 und 700 s nimmt die Anzahl der Nachbarn einer Mizelle wesentlich langsamer geringer zu.

Der innere Aufbau und die Zusammensetzung der Mizellenschale ist durch den α -Exponenten bestimmt. Dieser ist in der Abbildung 6.15 als Funktion der Zeit wiedergegeben. Zu Beginn der Messung ist der α -Exponent mit 0.82 nur geringfügig als nach der statischen Messung erwartet wird. Etwa 120 s nach dem Temperatursprung nimmt der α -Exponent auf 0.6 ab und verbleibt auf diesem Niveau bis etwa 500 s. Der sich anschließende Abfall des α -Exponenten ist mit dem Kollaps der Mizellenschale. Hierbei wird das PNIPAM in der Schale dehydriert. Durch die Dehydration des PNIPAMs nimmt seine Volumenfraktion in der Schale zu.

Die Volumenfraktion des Polymers in der Mizellenschale nach (Gl. 6.3) ist von Beginn des Experiments bis zum vollständigen Kollaps in der Abbildung 6.14a dargestellt. Vor Beginn des Experiments liegt der Volumenanteil des Polymers in der Mizellenschale bei 60%. Bis zum vollständigen Verschwinden des Korrelationspeaks bleibt der Wasseranteil in der Schale konstant. Die Dehydration setzt zeitgleich mit der Aggregation der Mizellen zu Clustern ein. Zunächst nimmt dabei der Polymeranteil bis etwa 500 s langsam zu. Die komplette Dehydration erfolgt jedoch in den folgenden zwei Minuten.

In der Abbildung 6.16 ist die Porod-Amplitude in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Die Porod-Streuung tritt etwa 280 s nach dem Temperatursprung auf. Bis etwa 500 s steigt die Porod-Amplitude linear mit der Zeit an. In diesem Zeitintervall bilden sich Grenzflächen zwischen Domänen, die aus aggregierten Mizellen

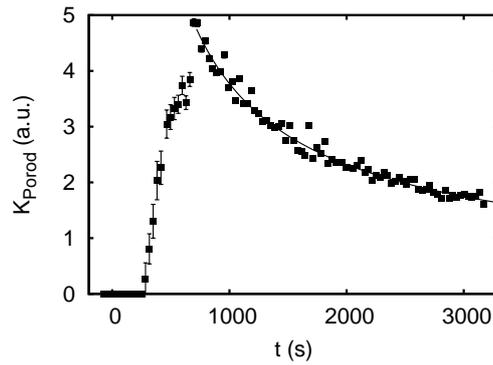


Abbildung 6.16: Porod-Amplitude in Abhängigkeit von der Zeit nach einem Temperatursprung von 26 auf 31°C. Die Kurve stellt eine Anpassung eines Potenzgesetzes dar.

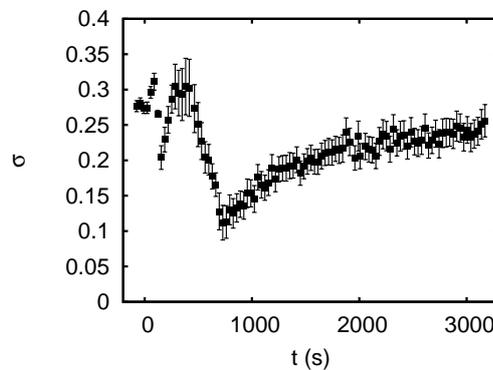


Abbildung 6.17: Normalisierte Standardabweichung σ in Abhängigkeit von der Zeit.

bzw. Wasser bestehen. Hierdurch nimmt die volumenspezifische Oberflächen S/V der Domänen zu. Nach etwa 700 s fusionieren die Cluster zu größeren Aggregaten. Hierdurch nimmt die Grenzfläche zwischen mizellen- und wasserhaltigen Domänen ab. Die zeitliche Entwicklung der volumenspezifischen Oberfläche unterliegt einem dem Potenzgesetz (Gl.3.18). Aus der Anpassung des Potenzgesetzes ergibt sich ein kinetischer Exponent von $a = 0.7$.

In der Abbildung 6.17 ist die normalisierte Standardabweichung σ nach einem Temperatursprung in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Während des Sprungexperimentes werden im wesentlichen dieselben Stadien durchlaufen, die bereits aus der temperaturabhängigen statischen Messung bekannt sind. Zu Beginn des Experiments liegt σ bei 26%. Während des Kollapses und der Aggregation der Mizellen nimmt die Standardabweichung auf bis zu 10% ab. Nach dem Kollaps der Mizellen ist ein langsamer Anstieg der Standardabweichung auf etwa 20% festzustellen.

6.6 Thermische Fluktuationen und Formfaktor

Um den Zusammenhang zwischen der scheinbaren Zunahme des Mizellenradius bei der Erwärmung von Raumtemperatur auf 27 °C und den thermischen Fluktuationen

zu erklären, wird von dem Ginzburg-Landau Funktional [38]

$$\beta G = \int_{\mathcal{G}} d^3\vec{r} \{ \beta g(\Psi(\vec{r})) + \lambda^2 (\nabla \Psi(\vec{r}))^2 \} \quad (6.34)$$

in Abhängigkeit des ortsabhängigen Feldes des Ordnungsparameters $\Psi(\vec{r})$ ausgegangen. Hierin ist $g(\Psi)$ die Dichte der Mischungsenthalpie. Die Konstante λ hat die Bedeutung einer Abschirmlänge. Der Ausdruck (Gl. 6.34) wird bis zur zweiten Ordnung nach den Fluktuation des Ordnungsparameters $\delta\Psi(\vec{r})$ entwickelt:¹⁶

$$\beta G = \beta G_{eq} \quad (6.35)$$

$$+ \int_{\mathcal{G}} d^3\vec{r} \left\{ \frac{\partial \beta g(\Psi(\vec{r}))}{\partial \Psi(\vec{r})} - 2\lambda^2 \Delta \Psi(\vec{r}) \right\} \delta\Psi(\vec{r}) \quad (6.36)$$

$$+ \int_{\partial\mathcal{G}} d\vec{A} 2\lambda^2 \delta\Psi(\vec{r}) \frac{\partial \Psi(\vec{r})}{\partial \vec{n}} \quad (6.37)$$

$$+ \int_{\mathcal{G}} d^3\vec{r} \left\{ \frac{\partial^2 \beta g(\Psi(\vec{r}))}{\partial \Psi(\vec{r})^2} \delta\Psi(\vec{r})^2 + 2\lambda^2 (\nabla \delta\Psi(\vec{r}))^2 \right\}. \quad (6.38)$$

Damit das Funktional der Enthalpie ein Minimum annimmt, muss der Term (Gl. 6.36) für alle Fluktuationen des Ordnungsparameters $\delta\Psi(\vec{r})$ verschwinden. Dies ist nur möglich, wenn der ortsabhängige Ordnungsparameter $\Psi(\vec{r})$ der partiellen Differentialgleichung

$$\Delta \Psi(\vec{r}) = \frac{1}{2\lambda^2} \frac{\partial \beta g(\Psi(\vec{r}))}{\partial \Psi(\vec{r})} \quad (6.39)$$

genügt. Es wird weiter angenommen, dass die Beiträge der Fluktuationen an der Grenzfläche des betrachteten Gebiets (Gl. 6.37) sich gegenseitig kompensieren. Nach der Landau-Theorie lässt sich die Mischungsenthalpie nach Potenzen des Ordnungsparameters entwickeln. Bis zur zweiten Ordnung ergibt sich für diesen

$$\beta g(\Psi) \approx \beta g_0 - h\Psi + a|T - T_c|\Psi^2. \quad (6.40)$$

Hierin sind g_0 , h und a Konstanten. Mit dieser Entwicklung ergibt sich die zweite Ableitung des Enthalpie in (Gl. 6.40) zu

$$\frac{\partial^2 \beta g(\Psi(\vec{r}))}{\partial \Psi(\vec{r})^2} = 2a|T - T_c|. \quad (6.41)$$

Zur Auswertung des Integrals 6.38 wird Fourierdarstellung der Fluktuation des Ordnungsparameters

$$\delta\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{q}} \delta\Psi_{\vec{q}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (6.42)$$

¹⁶Hierbei werden die Gradiententerme mithilfe des Greenschen Satzes in einen Oberflächenintegral und ein Volumenintegral welches eine Laplace-Operator enthält umgeformt.

benutzt. Die Integrale in (Gl. 6.38) lassen näherungsweise mithilfe von ¹⁷

$$\int_{\mathcal{G}} d^3\vec{r} \delta\Psi(\vec{r})^2 \approx \sum_{\vec{q}} \delta\Psi_{\vec{q}}^2 \quad (6.43)$$

$$\int_{\mathcal{G}} d^3\vec{r} (\nabla\delta\Psi(\vec{r}))^2 \approx \sum_{\vec{q}} q^2 \delta\Psi_{\vec{q}}^2 \quad (6.44)$$

bestimmen. Mit diesen Näherungen ergibt sich die Mischungsenthalpie Gl. 6.40 in der Mizellenschale zu

$$\beta G \approx \beta G_{eq} + \sum_q (2a|T - T_c| + 2\lambda^2 q^2) \delta\Psi_{\vec{q}}^2. \quad (6.45)$$

Zur Bestimmung der Streufunktion der thermischen Fluktuationen $S_{fluk}(q)$ wird der Mittelwert der von $\delta\Psi_{\vec{q}}^2$ benötigt. Die thermischen Fluktuationen unterliegen der Boltzmann Statistik [197]. Aus Gl. 6.45 folgt das quadratische Mittel der thermischen Fluktuationen zu

$$\langle \delta\Psi_{\vec{q}}^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta\Psi_{\vec{q}}^2 \exp(-\beta G) d\delta\Psi_{\vec{q}}}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta G) d\delta\Psi_{\vec{q}}} = \frac{1}{2a|T - T_c|} \frac{1}{1 + \frac{\lambda^2}{a|T - T_c|} q^2}. \quad (6.46)$$

Der Vergleich mit dem Ornstein-Zernike Ausdruck (Gl. 3.6) zeigt, dass die Korrelationslänge ξ_{OZ} durch

$$\xi_{OZ} = \frac{\lambda}{\sqrt{a|T - T_c|}} \quad (6.47)$$

gegeben ist. Andererseits führt die Anwendung von (Gl. 6.40) auf (Gl. 6.39) zu einer partiellen Differentialgleichung für den Ordnungsparameter innerhalb der Mizellenschale in der Nähe des kritischen Punktes:

$$\Delta\Psi(\vec{r}) + \frac{h}{2\lambda^2} = \frac{a|T - T_c|}{\lambda^2} \Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\xi_{OZ}^2} \Psi(\vec{r}). \quad (6.48)$$

Diese inhomogene Helmholtz-Gleichung für den Ordnungsparameter ist offensichtlich von auch von der Ornstein-Zernike Korrelationslänge abhängig. Diese Gleichung enthält offensichtlich eine Yukawa-artige Funktion

$$\Psi(r) \propto \frac{\exp(-r/\xi_{OZ})}{r} \quad (6.49)$$

als partikuläre Lösung. In einer homogenen Polymerlösung ist der Ordnungsparameter mit der inhomogenen Verteilung der Polymerkonzentration identisch. Es ist deshalb anzunehmen, dass der ortsabhängige Ordnungsparameter das Polymerprofil in der Mizellenschale bestimmt oder zumindest beeinflusst. Folglich muss auch der Formfaktor von den thermischen Fluktuationen und einer Ornstein-Zernike-artigen Korrelationslänge abhängen. Bei der Annäherung an den kritischen Punkt nehmen die Fluktuationen innerhalb der Mizellenschale zu und erreichen Ausdehnungen, die

¹⁷In kartesischen Koordinaten sind die Näherungen exakt. Siehe hierzu [197]. Das Integrationsgebiet der Mizellenschale ist jedoch radial und endlich. In diesem Fall kann nicht davon ausgegangen werden, dass $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})$ orthogonal zu einander sind.

mit der Mizellenschale identisch sind. Zusätzlich fusionieren die Mizellen am kritischen Punkt zu Clustern. Auf diese Weise treten Fluktuationen der Polymerkonzentration auch auf Längenskalen auf, die gleich oder größer als die Mizellen sind. In diesem Szenario lassen sich "echte" Streubeiträge des Formfaktors nicht von den Streuungen, die von thermischen Fluktuationen hervorgerufen werden, trennen. Es kann daher nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass in dem vorliegenden Falle¹⁸ der Mizellenradius zusätzlich zur physikalischen Ausdehnung der Mizelle eine Ornstein-Zernike-artige Korrelationslänge misst. Diese Interpretation wird durch die Ergebnisse in Kapitel 5 gestützt. Das Gel dieses nbc-PNIPAMs besitzt hydrophobe Endgruppen, die zu statischen Inhomogenitäten aggregieren. Je nach Interpretation kann das System als eine hochkonzentrierte Lösung von Kern-Schale-Mizellen mit einem sehr kleinen Kern oder als homogene Polymerlösung mit statischen Defekten aufgefasst werden. Die Ausdehnung der Mizellenkerne bzw. der Defekte ist weitgehend von der Temperatur unabhängig. Die Ausdehnung der Korona bzw. der Gyrationradius nimmt jedoch mit steigender Temperatur ebenfalls zu. Ähnlich wie im vorliegenden Fall des Mizellenradius lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Gyrationradius in einen nichtkritischen regulären und einen kritischen Anteil zerlegen. In beiden Systemen folgt der kritische Beitrag derselben Temperaturabhängigkeit wie die Ornstein-Zernike-Korrelationslänge. Da beide Systeme ein ähnliches kritisches Verhalten aufweisen, beide Systeme eine hochkonzentrierte Polymersysteme darstellen, ist davon auszugehen, dass die unerwartete Temperaturabhängigkeit des Mizellenradius bzw. der Korona durch thermische Fluktuationen hervorgerufen werden. Diese treten in der Regel nur in Polymerlösungen auf, deren Konzentration oberhalb der Überlappungskonzentration liegt. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass ein zu dem vorliegenden ähnliches PNIPAM-System mit deutlich geringerer Polymerkonzentration (unterhalb 50 g/L) einen kontinuierlichen Abfall des äußeren Mizellenradius mit steigender Temperatur aufweist [117].

6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden der Volumen-Phasenübergang einer hochkonzentrierten wässrigen Poly(Stryol-block-N-isopropylacrylamid) P(S-b-NIPAM) Lösung untersucht. Hierzu wurden temperaturabhängige und zeitaufgelöste Neutronenkleinwinkelstreuungen durchgeführt.

Das Diblock-Copolymer bildet in wässriger Umgebung Mizellen mit einem aus Polystyrol bestehenden Kern und einer Schale, welche von den thermoresponsiven PNIPAM-Ketten gebildet wird. Die Mizellen werden durch ein Kern-Schale-Modell beschrieben. In diesem Modell wird angenommen, dass sich der Kern homogen zusammensetzt. Es wird angenommen, dass die PS- und PNIPAM-Konzentration an der Kernoberfläche identisch sind. Für die Mizellenschale wird eine inhomogene Polymerverteilung angenommen, welche durch ein algebraisches Profil charakterisiert ist. Der Exponent des algebraischen Profils hängt von dem Flory-Exponenten ab.

Unterhalb von 27 °C nimmt der Mizellenradius von 8.8 auf 11.6 nm mit steigenden

¹⁸Diese Arbeit und Adelsberger e.a. [1, 2].

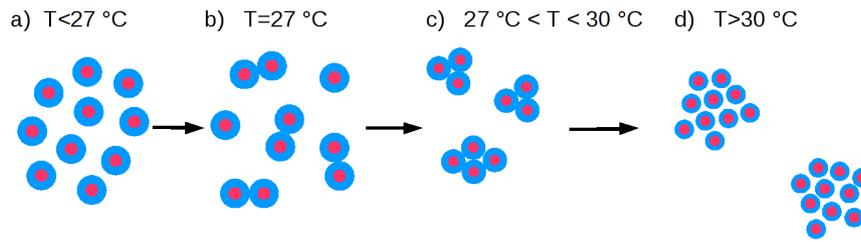


Abbildung 6.18: Szenario des Volumenphasenübergangs und der Mizellenaggregation: a) Gequollene Mizellen, b) Gequollene Mizellen und Bildung von Dimeren, c) Kollabierende Mizellen und Aggregation zu kleinen Clustern, d) Vollständig kollabierte Mizellen. Aggregation von kleinen Clustern zu großen Clustern.

Temperatur scheinbar zu. Ein detaillierte Betrachtung zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit des Mizellenradius sich in einen kritischen und einen nichtkritischen Anteil zerlegen lässt. Der nichtkritische Beitrag zur Mizellenradius beträgt 5.6 nm. Der kritische Beitrag wird durch ein Potenzgesetz beschrieben und divergiert bei einer Temperatur von 31.3 °C welche im Rahmen des experimentellen Fehlers mit der LCST identifiziert werden kann. Das kritische Verhalten des Mizellenradius wird durch thermische Fluktuationen der Polymerkonzentration in der Mizellenschale verursacht. Die thermischen Fluktuationen führen zu Bildung von PNIPAM- bzw. wasserreichen Clustern, deren Ausdehnung von einer Ornstein-Zernike-artigen Korrelationslänge bestimmt ist. Da das freie Volumen in den PNIPAM-reichen Clustern größer ist als in Wasser, überträgt sich die Divergenz der Korrelationslänge auf die Ausdehnung der Mizelle.

Für Temperaturen unterhalb von 27 °C lässt sich die Struktur der mizellaren Lösung durch eine Percus-Yevick-Strukturfaktor beschreiben. Der Korrelationsabstand zwischen den Mizellen 17.2 nm und nimmt mit steigender Temperatur leicht ab. Bei 27 °C fusionieren Mizellen zu Clustern. Der Korrelationsradius zwischen den Clustern beträgt etwa 27 nm . Zwischen 27 und 30 °C kann der Strukturfaktor der Cluster bestimmt werden. Die Cluster bestehen aus drei bis vier Mizellen. Da der Korrelationsradius zwischen den Mizellen nur geringfügig größer als die Mizellenradien sind, kann geschlossen werden, dass die Mizellen eine annähernd tetraedrische Struktur besitzen.

Oberhalb von 30 °C kollabieren die Mizellen auf eine Radius von etwa 8 nm . Der Kollaps der Mizellen wird von einer Fusion der Cluster zu größeren Aggregaten. Die Grenzfläche zwischen den mizellenhaltigen Aggregaten und dem umgebenden Wasser führt zu einer Porod-artigen Vorwärtsstreuung. Die Struktur innerhalb der Aggregate lässt sich durch einen Percus-Yevick-Strukturfaktor beschreiben. Der Korrelationsabstand zwischen den kollabierten Mizellen beträgt etwa 11 nm .

Einen Überblick über den Volumenphasenübergang in der mizellaren Lösung bietet die Abbildung 6.18: Unterhalb von 27 °C besteht die Lösung aus gequollenen Mizellen mit eine Radius von etwa 9 nm und einem Korrelationsradius von etwa 17 nm . Bei 27 °C fusionieren die Mizellen dimeren Clustern. Der Korrelationsabstand zwischen den Clustern beträgt ungefähr 27 nm . Zwischen 27 und 30 °C fusio-

nieren die dimeren Cluster mit einer einzelnen Mizelle oder einem weiteren dimeren Cluster zu einem Cluster der drei bzw. vier Mizellen enthält. Der Korrelationsradius zwischen den Mizellen innerhalb der Cluster beträgt 12 nm und ist nur geringfügig größer als der Mizellenradius (11 nm). Oberhalb von 30 °C kollabieren die Mizellen auf einen Radius von 8 nm. Durch weitere Fusionen der Cluster entstehen größere Aggregate, deren innere Struktur einer Flüssigkeit ähnlich ist, und folglich durch einen Percus-Yevick-Strukturfaktor beschrieben werden können. Weder durch den Kollaps der Mizellen noch durch die Fusion der Cluster ändert sich der Korrelationsabstand zwischen den Mizellen.

Deutlich unterhalb von 27 °C beträgt die Volumenfraktion der Mizellen etwa 40%. Dieser Wert ist etwas größer als die aus der Einwaage bestimmte Volumenfraktion des Polymeranteils. Der Unterschied ist auf die Quellung der Polymerkette zurückzuführen. Bei der Annäherung fällt die Volumenfraktion auf etwa 5% ab. Die Cluster, die sich zwischen 27 und 30 °C bilden umfassen drei bis vier Mizellen, die sich in einer "lockeren" tetraedrischen Struktur anordnen. Diese Struktur ist einer Diamantstruktur ähnlich, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Cluster nahezu dieselbe Packungsdichte wie Diamant (34%) besitzen. Diese ist nahezu identisch mit der Volumenfraktion, die ab 30 °C wieder bestimmt werden kann. Anschließend steigt sie wieder auf ihren Ausgangswert an.

Das Verschwinden den Korrelationspeaks und der damit einhergehende Abfall der Volumenfraktion in der Nähe des kritischen Punktes wird durch thermische Fluktuationen hervorgerufen. Die thermische Fluktuationen stören die Struktur eines idealen Hartkugelsystems wie es durch den Percus-Yevick-Strukturfaktor beschrieben wird. Die Störung besteht darin, dass die Mizellen aus ihren "Gitterpositionen" des Hartkugelsystems ausgelenkt werden. Analog zu einem kristallinen Festkörper führen diese Auslenkungen zu einer Abnahme der Intensität des Korrelationspeaks. Unter der Annahme, dass die Volumenfraktion von dem Debye-Waller-Faktor abhängt und dass die mittlere quadratische Auslenkung der Mizellen aus ihren "Gitterpositionen" von der Ornstein-Zernike-Korrelationslänge abhängt bzw. mit dieser identisch ist, kann der experimentelle Temperaturverlauf der Volumenfraktion unterhalb der Phasenübergangstemperatur wiedergegeben werden. Aus diesem Ansatz ergibt sich eine kritische Temperatur von 27.3 °C. Der kritische Exponent ist mit der Vorhersage der Molekularfeld-Näherung identisch.

Der Druck innerhalb der mizellaren Lösung ist deutlich unterhalb von 27 °C um das achtfache höher als bei einem vergleichbaren idealen Gas. Mit steigender Temperatur fällt der Druck ab. Bei 27 °C verhält sich die Lösung nahezu wie ein ideales Gas. Während des Phasenübergangs lässt sich der Druck der "Clusterlösung" nicht bestimmen.

Die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Moduls unterliegt nur deutlich unterhalb von 27°C einem Molekularfeld-Verhalten. Aus der Extrapolation ergibt sich, dass das osmotische Modul bei 31.7 °C, also an der LCST, verschwindet. Unmittelbar vor dem Phasenübergang fällt das osmotische Modul jedoch als von der Molekularfeld-Näherung erwartet ab.

Oberhalb der Phasenseparation ist das System durch Nichtgleichgewichtsvorgänge bestimmt. Um diese zu untersuchen wurden die statischen temperaturabhängigen Messungen durch zeitabhängige kinetische Messungen ergänzt. Hierzu wurde von einer Temperatur im Einphasengebiet (26 °C) durch Heizen der Probe in das Zweiphasengebiet (31 °C) gesprungen. Im Gegensatz zu temperaturabhängigen zeigt die zeitabhängige Messung, dass der Kollaps der Mizellen gleichzeitig mit ihrer Aggregation einsetzen. Zu Beginn des Phasenübergangs ist der Korrelationsradius der Mizellen innerhalb der Cluster (12 nm) mit dem Mizellenradius. Die Mizellen kollabieren innerhalb der nachfolgenden zehn Minuten auf 8 nm. Die Cluster wachsen während dieser Zeitspanne von etwa 4.5 Mizellen an. Hierbei nimmt die volumenspezifische Oberfläche zwischen den Clustern und dem umgebenden Wasser zu. Sobald die Cluster miteinander zu größeren Domänen aggregieren nimmt die volumenspezifische Oberfläche ab. Der sich anschließende Reifungsprozess lässt sich durch ein Potenzgesetz mit dem Exponenten 0.7 charakterisieren.

6 PNIPAM basiertes Diblock-Copolymer

7 Dynamische Eigenschaften von PNIPAM-Lösungen

7.1 Einleitung

In den Kapiteln (Kap. 3 und Kap. 4) wurden die strukturellen Eigenschaften von PNIPAM-Wasserlösungen unterhalb und oberhalb der Phasenübergangstemperatur (LCST) sowie die Kinetik der Entmischung untersucht. Unterhalb der LCST nehmen die thermischen Fluktuationen der Konzentration sowie die Korrelationslänge zu und divergieren schließlich am kritischen Punkt. Am kritischen Punkt divergiert die osmotische Kompressibilität und die Polymerketten kollabieren unter Freisetzung von Wasser. Dieses kritische Verhalten lässt sich durch Potenzgesetze beschreiben. In der vorliegenden Arbeit als auch durch andere Studien [188] fällt auf, dass die experimentellen Werte für die kritischen Exponenten kleiner als von der Molekularfeld-Näherung vorausgesagt wird. Deshalb lassen sich die PNIPAM-Lösungen keiner bekannten Universalitätsklasse zuordnen.

In einer verdünnten Polymerlösung zeigen die PNIPAM-Ketten an der LCST einen diskontinuierlichen Volumenphasenübergang, bei dem das Volumen der Polymerkette um etwa eine Größenordnung abnimmt. Die Phasenübergangstemperatur fällt mit zunehmendem Molekulargewicht der Polymerkette ab. In einer polydispersen Polymerlösung wird der diskontinuierliche Phasenübergang verschmiert, weshalb er als kontinuierlich interpretiert wird [229]. Nach dieser Interpretation kollabieren in einem PNIPAM-Gel zuerst die langen Polymerketten ohne dass dadurch die Ausdehnung des Gels maßgeblich beeinflusst wird. Die kollabierten Polymerketten führen jedoch zu einer mechanischen Scherspannung im Gel. Erst wenn die Spannungen hinreichend groß sind, führen sie zu einem makroskopischen Kollaps [229].

Dynamische Lichtstreuungen an verdünnten PNIPAM-Lösungen zeigen eine einzige relaxierende Mode in der Größenordnung von einigen Millisekunden. Diese Mode ist mit der mutualen Diffusion von einzelnen Polymerketten verbunden. In einer halbverdünnten Polymerlösung überlappen die Polymerketten miteinander. Hierdurch können die Polymerketten nur gemeinsam in einem Tropfen diffundieren. Zusätzlich zu dieser schnellen Mode tritt eine langsamere Mode mit einer Relaxationszeit von 100 bis 1000 Millisekunden auf. Diese Mode kann als eine langreichweitige Fluktuation der Polymerketten in einem transienten Netzwerk interpretiert werden [232]. Das transiente Netzwerk wird durch die Verschlaufung der Polymerketten gebildet. Fluktuationen der Polymerkonzentration erzeugen eine mechanische Spannung im transienten Netzwerk, welche Entschlafungen der Ketten relaxieren [107]. Bei der Annäherung an den Phasenübergang schrumpfen die Polymerketten,

wodurch die Anzahl der Verschlaufungspunkte abnimmt und folglich das Netzwerk seine zunehmend seine mechanische Stabilität verliert. Dieses führt zu einer Zunahme der strukturellen Fluktuationen. Zusätzlich verlangsamt sich die schnelle Mode, und die langsame Mode wird schneller [232]. Der erstgenannte Effekt ist als “Critical-Slowing-Down” bekannt [7, 103, 137, 204, 205, 208].

Auf molekularer Ebene ist der Phasenübergang durch die hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen des PNIPAM-Moleküls mit den Wassermolekülen bestimmt. Wassermoleküle binden über Wasserstoffbrückenbindungen an die hydrophile Amidgruppe des Polymers. Um auch Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Wassermolekülen aufbauen zu können, müssen sie sich jedoch um die hydrophobe Isopropylgruppe gruppieren. Hierdurch werden die Orientierungen der Wassermoleküle reduziert, wodurch der entropische Beitrag zur freien Enthalpie zunimmt. Mit zunehmender Temperatur gewinnt der entropische gegenüber dem enthalpischen Beitrag der Wasserstoffbrückenbindung, wodurch letztlich die Phasenseparation ausgelöst wird [178].

In einer halbverdünnten und konzentrierten PNIPAM-Lösung bilden die PNIPAM-Ketten durch Verschlaufungen ein transientes Netzwerk, welches Wassermoleküle einschließt. Bei der Untersuchung der elastischen Eigenschaften Netzwerkes muss zwischen dem osmotischen Verhalten und dem Volumenverhalten unterschieden werden. Das osmotische Verhalten ist durch die Reaktion des Polymer-Netzwerks durch eine mechanische Spannung bestimmt und ist mit den thermischen Fluktuationen der Polymerkonzentration verbunden. Das Volumenverhalten beschreibt hingegen die Reaktionen des gesamten Netzwerk inklusive des darin eingeschlossenen Wassers auf eine mechanische Spannung. Schallwellen, die sich in der Netzwerk ausbreiten, führen zu periodischen Schwankungen der Dichte und des Drucks. Ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit und ihre Dämpfung ist vor allem durch das Volumenverhalten bestimmt [101]. Im Gegensatz zu den oben genannten Moden, die in der dynamischen Lichtstreuung beobachtet werden, sind die Bewegungen der Wassermoleküle und der Polymerketten miteinander gekoppelt [138]. Diese mechanische Kopplung ist durch die attraktive Wechselwirkung zwischen den Komponenten bestimmt. Durch die periodische Kompression und Dilatation des Mediums werden molekulare Bindung gestreckt und gestaucht und können eventuell aufbrechen. Oberhalb des Phasenübergangs dehydrieren die PNIPAM-Ketten und setzen Wasser in die Umgebung frei. Offensichtlich muss dabei die mechanische Kopplung zwischen den Komponenten abnehmen. Es ist zu erwarten, dass diese mechanische Kopplung eng mit den osmotischen Eigenschaften des Netzwerks zusammenhängt.

Die Schallgeschwindigkeit von Ultraschallwellen in PNIPAM-Lösungen fällt an der LCST abrupt ab. Unterhalb der LCST treten jedoch keine Anzeichen für ein kritisches Verhalten auf [58, 142]. Der Abfall der Schallgeschwindigkeit wird darauf zurückgeführt, dass das freie Wasser eine höhere Kompressibilität besitzt als gebundenes Wasser. Detailliertere Analysen zeigen einen Abfall der Differenz zwischen den Schallgeschwindigkeiten in PNIPAM und Wasser zwischen 30 und 35 °C. In diesem Temperaturbereich steigt die Ultraschalldämpfung aufgrund von Streuungen von Schallwellen an kollabierten PNIPAM-Ketten deutlich an. Oberhalb von 35 °C ist

die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und Schalldämpfung von der Temperatur wieder monoton [58]. Die Autoren der genannten Untersuchung interpretieren diesen Übergang als Glasübergang.

Untersuchungen zum Phasenübergang an thermoresponsiven Hydrogelen mithilfe der Brillouin-Spektroskopie ist stark limitiert. Im Speziellen gibt es zur Zeit nur eine Untersuchung zum Phasenverhalten eines PNIPAM-Gels mit dieser Methode [101]. Nach dieser Studie nimmt die Schalldämpfung auch für Hyperschallwellen im Temperaturbereich zwischen 30 und 35 °C zu. Dieses Verhalten wird von den Autoren der Studie als ein “Critical-Slowing-Down“-Effekt interpretiert. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Hyperschallwellen steigt im Gegensatz zu den Ultraschallwellen am Phasenübergang sprunghaft an. Da diese Schallgeschwindigkeit der PNIPAM-reichen Phase zugeordnet werden kann, ist die Brillouin-Spektroskopie eventuell geeigneter das mechanische Verhalten der polymerhaltigen Komponente während des Phasenübergangs zu untersuchen. In diesem Kapitel werden die dynamischen Eigenschaften von PNIPAM-Wassermischungen unterhalb und oberhalb der Phasenseparation mithilfe der Brillouin-Spektroskopie untersucht.

7.2 Experimentelles

Alle in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden an kommerziell erhältlichen Poly(N-isopropylacrylamid) von Sigma-Aldrich durchgeführt. Zur Lichtstreuung wurden runde Glasküvetten mit einem Außendurchmesser von 10 mm und 0.5 mm Wandstärke eingesetzt. Die Proben wurden direkt in der Küvette ange-setzt. Dabei wird eine eingewogene Menge Polymer mit deionisiertem Wasser gemischt. Mit Ausnahme einer Probenserie wurden die Küvetten unmittelbar nach der Präparation mit einer Wasserstoffflamme versiegelt.¹ Bei niedrigen Polymerkonzentrationen bildet sich nach etwa einer Woche eine homogene Lösung. Mit diesem Verfahren wurden Proben mit 50, 30, 25, 20, 15, 10, 5 % und reinem Wasser hergestellt. Höhere Polymerkonzentrationen konnten auf diese Weise nicht hergestellt werden. Es wurde daher der Versuch unternommen hochkonzentrierte Polymerlösungen aus niedrig konzentrierten Lösungen zu generieren. Hieraus ergab sich eine Serie, die mit einem Polymeranteil von 35 % begonnen wurde. Die Küvette wurde daher nicht versiegelt, sondern mit einem Paraffinfilm verschlossen. Die Konzentration der Probe wurde durch folgende Verfahren erhöht: Zunächst wird die Probe für mehrere Stunden auf etwa 50°C erwärmt. Hierdurch werden die beiden Phasen Wasser und PNIPAM separiert. In der Küvette bildet sich überschüssiges Wasser, welches anschließend entfernt wird. Hierdurch konnten Polymerkonzentrationen von 42 und 57 gew.% gewonnen werden.

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der PNIPAM-Wasser Lösungen bei hohen Frequenzen wurden Brillouinspektren in Rückstreugeometrie mit einem freien Spektralbereich von 20 GHz und einer Messamplitude von 600 nm auf-

¹Durch die Wärmeeinwirkung tritt in der obersten Lösungsmittelschicht eine Phasenseparation zwischen Wasser und Polymer auf. Dies führt zu einem weißen Kragen, der sich unmittelbar nach der Abkühlung vollständig zurückbildet.

genommen. Zur Unterdrückung von geringen depolarisierten Anteile im Spektrum wurde der einfallende und der gestreute Strahl vertikal polarisiert. Etwa zwölf Stunden vor dem Experiment wurde die Probenumgebung auf die Starttemperatur der Messreihe temperiert und die Proben eingefügt. Nach jeder Temperaturerhöhung wurden die Proben für mindestens 20 min vor dem Beginn einer neuen Messung äquilibriert. Eine Messung dauerte für klare Proben 10 bis 20 Minuten und für trübe Proben bis 60 Minuten. Die Lichtintensität an der Probe betrug zwischen 50 und 60 mW.

7.3 Lorentzmodell

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der wässrigen PNIPAM Lösungen soll mit einem einfachen Modell der Brillouinstreuung begonnen werden. Hierbei wird die Annahme einer einkomponentigen Flüssigkeit ohne innere Freiheitsgrade zugrunde gelegt. In diesem System bestehen zwei transversale und drei longitudinale Moden. Die longitudinalen Moden setzen sich aus einer diffusiven Wärmeleitungs-mode und zwei propagierenden Schallmoden zusammen. Nach (Gl. 2.13) wird zur Analyse der Brillouinspektren die die Dichtekorrelationsfunktion $\langle \delta\rho_q(t)\delta\rho_q(0)^* \rangle$ benötigt. Für eine einkomponentige Flüssigkeit ergibt sich im Rahmen der linearisierten Hydrodynamik die folgende intermediäre Streufunktion [22, 91, 139]

$$F(t) = \frac{\langle \delta\rho_q(t)\delta\rho_q(0)^* \rangle}{\langle \delta\rho_q(0)\delta\rho_q(0)^* \rangle} = \frac{1}{\gamma} \left(R_{LP} \exp(-\gamma_R t) + \exp(-\gamma_B t) \cos(\omega_B t) + s \exp(-\gamma_B t) \sin(\omega_B t) \right). \quad (7.1)$$

In (Gl. 7.1) tritt der Adiabatenexponent

$$\gamma_{ad} = C_P/C_V \quad (7.2)$$

und das Landau-Placzek-Verhältnis [22, 139]

$$R_{LP} = \gamma_{ad} - 1 \quad (7.3)$$

auf. Die Brillouinfrequenz ω_B , die Dämpfungskonstante der Schallwelle γ_B und die Dämpfungskonstante der diffusiven Wärmeleitungs-mode sind mit der Hyperschallgeschwindigkeit $v_{hs}q$, der longitudinalen kinematischen Viskosität D_V und der thermischen Diffusivität D_T wie folgt verbunden [22]:

$$\omega_B = v_{hs}q \quad (7.4)$$

$$\gamma_R = D_T q^2 \quad (7.5)$$

$$\gamma_B = \frac{1}{2} [(\gamma - 1)D_T + D_V] q^2. \quad (7.6)$$

Der Asymmetrieparameter $s = (\gamma_B + \gamma_R R_{LP})/\omega_B$ ergibt sich aus der Anfangsbedingung $\dot{F}(t=0) = 0$ für die intermediäre Streufunktion. Mithilfe von (Gl. 2.13) ergibt sich der dynamische Strukturfaktor zu

$$S(\omega) = S_0 \left\{ R_{LP} \frac{\gamma_R}{\omega^2 + \gamma_R^2} + \frac{\gamma_B - s(\omega - \omega_B)}{(\omega - \omega_B)^2 + \gamma_B^2} + \frac{\gamma_B + s(\omega + \omega_B)}{(\omega + \omega_B)^2 + \gamma_B^2} \right\}. \quad (7.7)$$

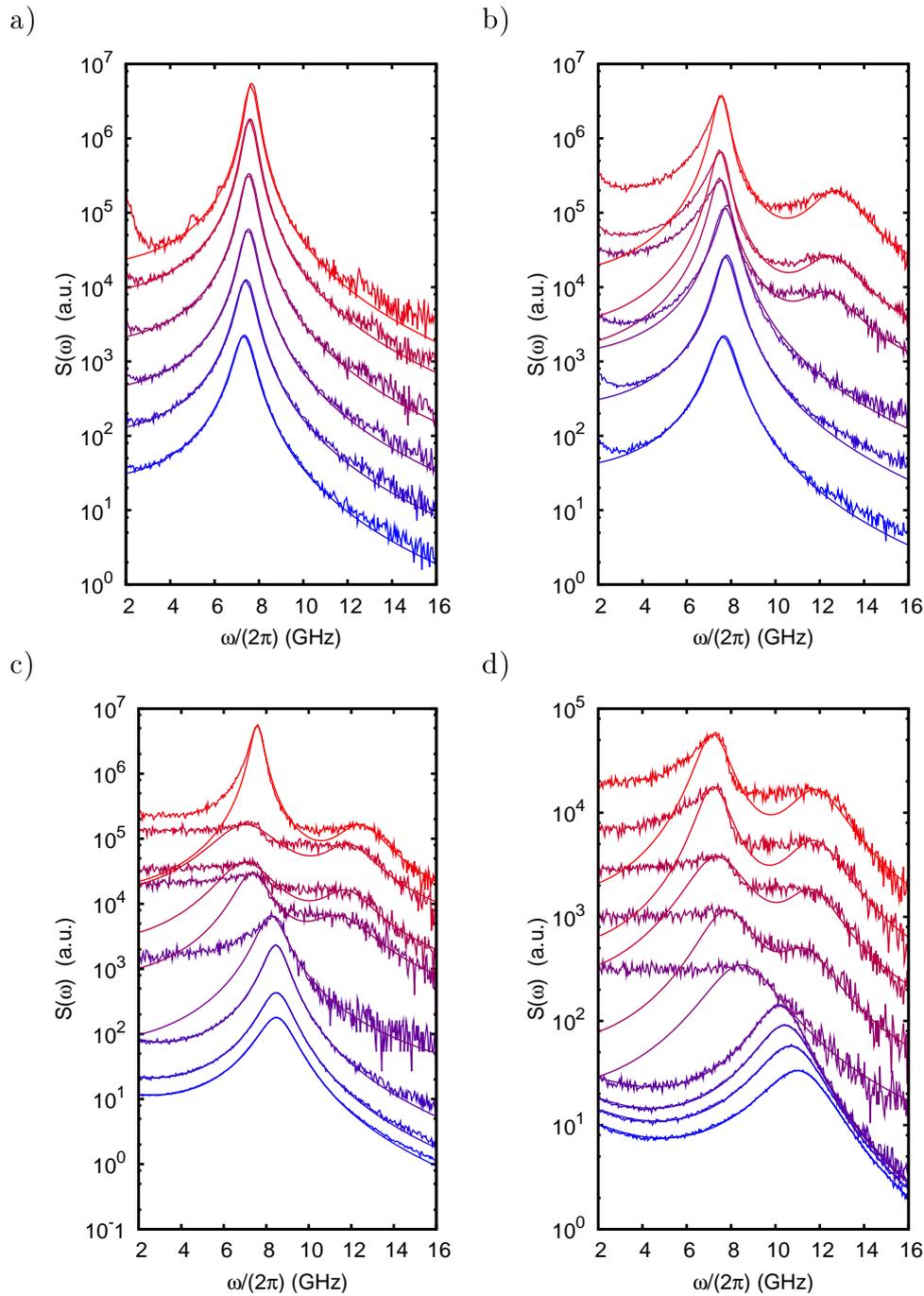


Abbildung 7.1: Ausgewählte Brillouinspektren für Wasser und wässrigen PNIPAM Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur. In einzelnen sind die Temperaturen der Spektren wie folgt von unten nach oben gegeben: a) Wasser: 16.1, 20.7, 25.3, 29.9, 34.5 und 39.1 °C. b) 10 %ige Lösung: 16.1, 25.3, 32.7, 33.6, 34.5 und 37.3 °C. c) 20 %ige Lösung: 16.1, 20.7, 30.8, 31.7, 32.7, 33.6, 35.4 und 39.1 °C. d) 50 %ige Lösung: 16.1, 20.7, 25.3, 29.9, 30.8, 31.7, 35.4, und 39.1 °C. Unterhalb der Trübungstemperatur stellen die durchgezogenen Anpassungen eines Triplets aus Lorentzkurven dar. Oberhalb des Trübungspunktes ist eine Überlagerung aus zwei Lorentzdupletts angepasst.

In der Abbildung 7.1 sind repräsentative Brillouinspektren in einem Temperaturbereich von 16 bis 39 °C für reines Wasser, ein 10, 20 und 50 %ige PNIPAM-

Wasser Lösung dargestellt.² Das Brillouinspektrum von Wasser in der Abbildung 7.1a zeigt ein Maximum in der Nähe von etwa 7 GHz. Mit zunehmender Temperatur wird dieses geringfügig zu höheren Frequenzen verschoben. An dieses Spektren ist eine Faltung aus der Auflösungsfunktion und dem Strukturfaktor (Gl.7.7) angepasst. Hierbei konnte der Rayleigh Anteil des Spektrums nicht bestimmt werden. Das Landau-Placzek Verhältnis R_{LP} und die Rayleigh Linienbreite γ_R wurde deshalb vernachlässigt und Null gesetzt.³

Die 10 %ige PNIPAM Lösung in Abbildung 7.1b zeigt unterhalb von 32.7 °C ein ähnliches Brillouinspektrum wie Wasser. Das Maximum des Spektrums liegt zwischen 7 und 8 GHz. Mit zunehmender Temperatur wird die Position des Maximums zu größeren Werten verschoben. In diesem Temperaturbereich ist eine Faltung des Modells (Gl.7.7) mit der Auflösungsfunktion angepasst. Oberhalb von 33.6 °C tritt ein weiteres schwächeres Nebenmaximum zwischen 12 und 13 GHz auf. Mit zunehmender Temperatur prägt sich das Nebenmaximum aus. Hierbei nimmt seine relative Intensität und die Position zu. Ein wesentliches Merkmal dieser Spektren ist, dass die Linienpositionen stark in Richtung kleinerer Frequenzen asymmetrisch verzogen sind.

Die Erklärung für die Asymmetrie des Spektrums ist auf die Vielfachstreuung in der Probe zurückzuführen, die aufgrund der Trübung stattfindet. Die Trübung der Probe wird durch Inhomogenitäten verursacht, deren Ausdehnung in der Größenordnung der Lichtwellenlänge liegen. Mit den Inhomogenitäten ist eine Variation des Brechungsindex verbunden. Die Variation des Brechungsindex führt zur Vielfachstreuung. Dies hat zum einen den Effekt, dass die Signalintensität drastisch abnimmt und zusätzlich Beiträge von Streuvorgängen mit kleineren Streuvektoren als in reiner Rückstreuung detektiert werden. Die Spektren bestehen daher aus einer Überlagerung von Spektren aller Streuvektoren. Da die genaue Verteilung der Streuvektoren nicht bekannt ist, wird angenommen, dass die Streuungen mit dem maximalen Streuvektor am stärksten zum gemessenen Spektrum beiträgt [220].

Um die Positionen und die Intensitäten des Haupt- und Nebenmaximums in den Spektren im phasenseparierten Zustand zu analysieren, wird eine Überlagerung zweier Lorentzdupletts als Modellfunktion gewählt:

$$S(\omega) = \frac{S_1}{2} \frac{\gamma_1}{(\omega - \omega_1)^2 + \gamma_1^2} + \frac{S_2}{2} \frac{\gamma_2}{(\omega - \omega_2)^2 + \gamma_2^2} + \text{Spiegelbild.} \quad (7.8)$$

Die Anpassung dieser Streufunktion erfolgt nicht über das gesamte Spektrum. Stattdessen wird der Frequenzbereich selbstkonsistent aus der Lage der Maxima und des Minimums der Ansatzfunktion (Gl. 7.8) bestimmt.⁴ Hierbei wird auf eine Faltung

²Prozentangaben zu Konzentrationen stellen in diesem Kapitel, sofern nicht explizit anderweitig angegeben, Gewichtsprozent dar.

³Das Landau-Placzek Verhältnis für Wasser liegt in dem betreffenden Temperaturbereich zwischen $1.8 \cdot 10^{-2}$ und $4.0 \cdot 10^{-2}$ [155]. Verglichen mit den Werten, die sich aus den Messung an den konzentrierteren PNIPAM Lösungen ergeben, ist der Landau-Placzek Wert für Wasser sehr klein, wodurch das hier gewählte Verfahren angemessen erscheint.

⁴Das Frequenzintervall in dem die Ansatzfunktion an die Daten angepasst wird erstreckt sich von

mit der Auflösungsfunktion verzichtet. Das Ergebnis einer derart durchgeführten Anpassung an die gemessenen Spektren ist ebenfalls in den Abbildungen 7.1b-d oberhalb der Phasenseparation dargestellt.

Die Linienpositionen der 20 %igen Probe (Abb. 7.1c) ist im Temperaturbereich bis 30.8 °C nahezu konstant. Bei einer Temperatur von 31.7 °C ist das Spektrum durch die Vielfachstreuung zu kleineren Frequenzen verzerrt. Desweiteren lässt sich kein zweites Nebenmaximum feststellen. Die beobachtete Vielfachstreuung kann daher nicht durch Streuung an phasenseparierten Bereichen in der Größenordnung der Lichtwellenlänge erklärt werden. Stattdessen wird die Vielfachstreuung durch die kritische Fluktuationen des Brechungsindizes verursacht. Bei einer Temperatur bei 32.7 °C bildet sich eine zunächst flaches Nebenmaximum zwischen 11 und 13 GHz. Gleichzeitig ist das Hauptmaximum zu kleineren Frequenzen unterhalb von 8 GHz verschoben. Mit zunehmender Temperatur wird die Position des Hauptmaximums zu kleineren Frequenzen und die Position des Nebenmaximums zu höheren Frequenzen verschoben. Bei 39.1 °C ist die Intensität des wasserartigen Hauptmaximums deutlich ausgeprägt. Dies wird auf das Ausfallen des Polymers zurückzuführen, wodurch die Probe transparenter wird. Die Position dieses Maximums liegt bei etwas höheren Frequenzen als die korrespondierende Linien des reinen Wassers in Abbildung 7.1a).

In der Abbildung 7.1d ist sind Brillouinspektren einer 50 % PNIPAM Lösung wiedergegeben. Unterhalb von 29.9 °C wird die Position des Maximums mit zunehmender Temperatur zu kleineren Frequenzen verschoben. Dieses Verhalten unterscheidet diese Probe von allen vorhergenannten Proben. Bei 30.8 °C tritt Vielfachstreuung auf, wodurch das Spektrum stark zu kleinen Frequenzen verzerrt wird. Das Maximum des Spektrums erscheint als eine abgerundete Kanten. Die Position des Maximums liegt bei deutlich kleineren Frequenzen als bei den vorausgehenden Temperaturen. Oberhalb von 31.7 °C verzweigt sich das Spektrum in eine niederfrequente wasserhaltigen und eine hochfrequente polymerhaltigen Brillouinlinie. Im weiteren Temperaturverlauf prägen sich diese beiden Maxima deutlich aus. Die Intensität des Nebenmaximums ist, wie auch bei den anderen Polymerkonzentrationen, deutlich geringer als die des Hauptmaximums.

Die Abbildung 7.2 zeigt Brillouinfrequenzen in Abhängigkeit von der Temperatur und für unterschiedliche Konzentrationen, die sich aus der Anpassung der Modelle (Gl. 7.7) bzw. (Gl. 7.8) ergeben. Unterhalb von 30 °C zeigen alle Proben einen linearen Verlauf. Es lassen sich je nach Polymerkonzentration zwei Charakteristiken feststellen. Unterhalb von 20 % nimmt die Brillouinverschiebung mit steigender Temperatur zu und ist damit durch die Anomalie des Wassers bestimmt. In Wasser nimmt bei niedrigen Drücken die isotherme Kompressibilität χ_T bis zu einer Temperatur von 46 °C und die adiabatische Kompressibilität χ_S bis zu einer Temperatur von 65 °C kontinuierlich ab [45, 62]. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{hs} im

95 % des ersten Maximums bis 95 % des Minimums und von 95 % des zweiten Maximums bis zum Ende des ausgewählten Frequenzbereichs. Für den Fall, dass kein Minimum auftritt, erstreckt wird das Frequenzintervall zwischen 90 % des ersten Maximums bis zum Ende des ausgewählten Frequenzintervalls.

7 Dynamische Eigenschaften von PNIPAM-Lösungen

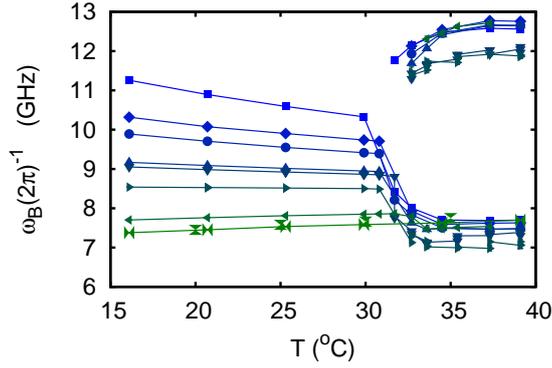


Abbildung 7.2: Brillouinfrequenzen $\omega_B/(2\pi)$ in Abhängigkeit von der Temperatur T für unterschiedliche PNIPAM Konzentrationen. Brillouinfrequenzen, die sich aus der Anpassung von Lorentzprofilen ergeben: 50 % (Quadrat), 42 % (Raute), 35 % (Kreis), 30 % (nach oben zeigendes Dreieck), 25 % (nach unten zeigendes Dreieck), 20 % (nach rechts zeigendes Dreieck), 10 % (nach links zeigendes Dreieck), Wasser (Ventil), Literaturwert für Wasser (Eieruhr) nach [231].

wesentlichen von der adiabatischen Kompressibilität über $v_{hs}^2 \propto 1/\chi_s$ abhängt, ergibt sich eine Zunahme der Brillouinfrequenz. Dieser Effekt hängt mit der relativen offenen Struktur des Wassers zusammen.⁵ Die offene Struktur wird auf die vierfache Koordination des Wassers zurückgeführt [62]. In den schwach konzentrierten Polymerlösungen wird diese Wasserstruktur durch die Polymerkette kaum beeinflusst. Bei Polymerkonzentrationen oberhalb von 20 % nimmt die Brillouinfrequenz hingegen kontinuierlich mit der Temperatur ab. In diesem Konzentrationsbereich ist das elastische Verhalten durch die Polymerketten bestimmt. Dieses Verhalten zeigen viele wasserbasierte Polymersysteme [168, 233]. Bei einer Konzentration in der Nähe von 20 % ist die Brillouinfrequenz insensitiv auf Temperaturänderungen.

Um quantitative Aussagen über die intermolekularen Wechselwirkungen zu erhalten wird im folgenden die adiabatische Kompressibilität χ_s betrachtet. Diese lässt sich aus der Dichte der Mischung ρ_M und der Hyperschallgeschwindigkeit v_{hs} bestimmen. Die Hyperschallgeschwindigkeit v_{hs} lässt sich aus der Brillouin-Frequenz ω und dem Streuvektor q berechnen. Für einen Brechungsindex von $n \approx 1.3$ und die Laserwellenlänge von $\lambda = 532$ nm ergibt sich für die Rückstreugeometrie nach (Gl. 2.10) ein Streuvektor von etwa $q \approx 3 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$. Da die Dichte der Mischung nicht gemessen wurde, wird angenommen, dass sich diese näherungsweise aus der Dichte für Wasser $\rho_W = 1 \text{g/cm}^3$ und für PNIPAM $\rho_P = 1.12 \text{g/cm}^3$ [100] linear zusammensetzen lässt. Nach diesen Annahmen ist die adiabatische Kompressibilität durch

$$\chi_s = \frac{1}{(\rho_W(1 - \Phi) + \rho_P\Phi)\omega_B^2/q^2} \quad (7.9)$$

bestimmt. Hierin ist Φ die Massenfraktion. Die nach (Gl. 7.9) berechnete Kompressibilität ist für die Temperaturen 16.1, 20.7, 25.3 und 29.9 °C in Abhängigkeit von der Massenfraktion in der Abbildung 7.3a dargestellt. Es fällt unmittelbar auf, dass die Kompressibilität sich nicht linear aus der Kompressibilität des reinen Wassers

⁵Einfache Flüssigkeiten wie Argon sind im Vergleich zu Wasser dichter gepackt [62].

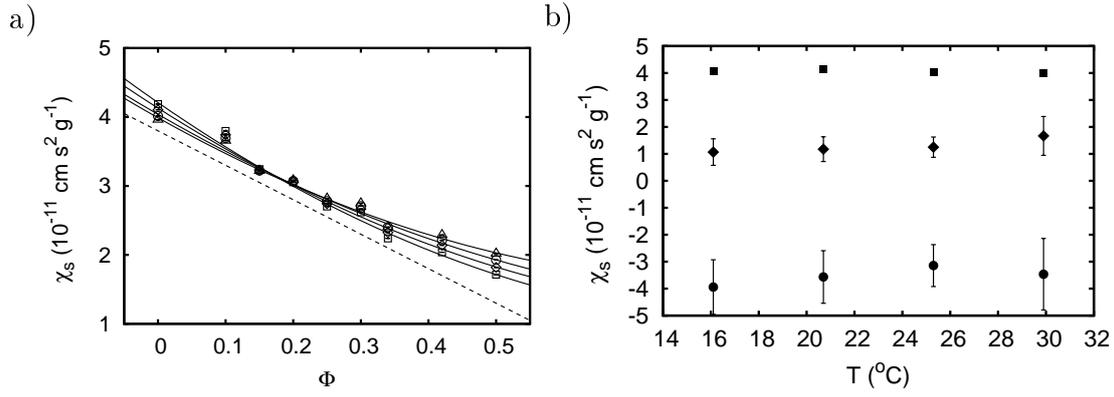


Abbildung 7.3: a) Kompressibilität χ_S (Gl. 7.9) in Abhängigkeit von der Massenfraktion Φ für die folgenden Temperaturen: 16.1 °C (Quadrate), 20.7 °C (Rauten), 25.3 °C (Kreise) und 29.9 °C (Dreiecke). Die gestrichelte Linie markiert eine lineare Funktion. Die durchgezogenen Kurven sind Anpassungen an das Modell (Gl. 7.12). b) Komponenten der Kompressibilität in Abhängigkeit von der Temperatur T : Wassers-Anteil χ_w (Quadrate), PNIPAM-Anteil χ_P (Rauten) und Überschusskompressibilität $\Delta\chi$ (Kreise).

χ_w und des PNIPAMs χ_P zusammensetzen kann. Die Abweichung von einer idealen linearen Abhängigkeit der Kompressibilität von der Massenfraktion hängt von der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten in der Mischung ab. Im Allgemeinen führt eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Komponenten zu einer positiven und eine attraktiven Wechselwirkung zu einer negativen Abweichung der Kompressibilität von einer linearen Überlagerung [6].

Die freie Enthalpie einer binären Mischung setzt sich aus den freien Enthalpien der Komponenten G_w und G_P , der Mischungsentropie $-T\Delta S_m$ und der Überschuss-Enthalpie ΔG zusammen [6]:

$$G = G_W(1 - \Phi) + G_P\Phi - T\Delta S_m + \Delta G. \quad (7.10)$$

Die Überschuss-Enthalpie ΔG hängt von der Wechselwirkung zwischen den Komponenten der Mischung ab und lässt sich durch Redlich-Kister-Polynome ausgedrückt [6, 173]:

$$\Delta G = \Phi(1 - \Phi) \sum_{n=0}^N A_n(1 - 2\Phi)^n. \quad (7.11)$$

Aus der Definition der adiabatischen Kompressibilität ⁶ und des Redlich-Kister-Polynoms der nullten Ordnung folgt:

$$\chi_s = \chi_w(1 - \Phi) + \chi_P\Phi + \Delta\chi\Phi(1 - \Phi). \quad (7.12)$$

Hierin sind χ_w und χ_P die Kompressibilitäten des Wassers bzw. des PNIPAMs und die $\Delta\chi$ die Überschusskompressibilität. Die Anpassung von (Gl. 7.12) an die Kompressibilitäten ist in der Abbildung 7.3a wiedergegeben. Datenpunkte mit den Massenfraktionen von 10 bzw. 30% weichen deutlich von dem Kurvenverlauf ab.

⁶ $\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_S$.

Diese wurden bei der Kurvenanpassung nicht berücksichtigt. Mit Ausnahme dieser beiden Punkte lässt sich die Abhängigkeit der Kompressibilität von der Massenfraktion durch den Ansatz gut wiedergeben. Insbesondere fällt auf, dass die adiabatische Kompressibilität von der Temperatur nahezu unabhängig ist, und folglich alle Daten auf einer Meisterkurve liegen.

In der Abbildung 7.3b sind die Beiträge zur Kompressibilität die sich aus der Anpassung von (Gl. 7.12) ergeben in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben. Aus der negative Überschuss-Kompressibilität $\Delta\chi = -3.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm s}^2/\text{g}$ geht hervor, dass die Wechselwirkung zwischen PNIPAM und Wasser attraktiv und nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Diese Beobachtung demonstriert eindeutig den Unterschied zwischen der adiabatischen und der isothermen Kompressibilität. Die isotherme Kompressibilität ist reziproke zum osmotischen Modul und steigt bei der Annäherung an den Phasenübergang an und divergiert schließlich. Der Unterschied zwischen den beiden Kompressibilitäten kann mithilfe der freien Enthalpie erklärt werden. Diese setzt sich aus einem enthalpischen Anteil ΔH und einen entropischen Anteil $-T\Delta S$ zusammen: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Der entropischen Anteil ist durch den Käfigeinschluss der unpolaren Gruppe des PNIPAMs in die Wasserstruktur bedingt. Hierbei müssen sich die Wassermoleküle um die unpolare Gruppe arrangieren, wodurch die Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden eingeschränkt wird, und somit die Entropie abgesenkt wird. Dieser hydrophobe Effekt wirkt der exothermen Enthalpie ($\Delta H < 0$) der Wasserstoffbrückenbindung entgegen [178]. Die Ausbreitung von Schallwellen und insbesondere von Hyperschallwellen stellt einen adiabatischen Vorgang ($\Delta S = 0$) dar. Die beobachtete Überschuss-Kompressibilität ist daher vollkommen durch den enthalpischen Beitrag bestimmt.

Die adiabatische Kompressibilität des Wassers nimmt geringfügig mit der Temperatur ab. Dies ist eine unmittelbare Konsequenz der Zunahme der Brillouin-Frequenz bzw. Schallgeschwindigkeit. Der der Mittelwert der Kompressibilität liegt bei etwa $4.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm s}^2/\text{g}$. Die adiabatische Kompressibilität des reinen PNIPAMs lässt sich mit $1.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm s}^2/\text{g}$ abschätzen. Aus den Kompressibilitäten von Wasser und PNIPAM und der Schallgeschwindigkeit von Wasser $v_W \approx 1530 \text{ m/s}$ (bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$) [155] die Schallgeschwindigkeit von PNIPAM berechnen:

$$v_P = v_W \sqrt{\frac{\rho_W \chi_W}{\rho_P \chi_P}} \approx 2550 \text{ m/s.} \quad (7.13)$$

Bis zu einer Temperatur von von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt in den Brillouin-Frequenzen keine Anomalie auf. Oberhalb von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ verzweigt sich die Brillouin-Frequenz, je nach Polymerkonzentration bei einer jeweils anderen Temperatur, abrupt in einen niederfrequenten wasserhaltigen und einen hochfrequenten polymerhaltigen Zweig. Die Brillouinverschiebung des wasserhaltigen Zweiges liegt systematisch unterhalb der Brillouinlinie des reinen Wassers. Dies ist auf die Vielfachstreuung, die oberhalb des Trübungspunktes auftritt, zurückzuführen. Hierbei werden auch inelastische Streuvorgänge detektiert, deren Streuwinkel kleiner als 180° ist. Dieser Effekt wird durch das oben beschriebene Verfahren zur Anpassung des Lorentzdupletts (Gl. 7.8) an die Daten nicht vollständig behoben. Die Brillouinverschiebung der polymerhaltigen Phase liegt je nach experimenteller Bedingung zwischen 11.7 und 13 GHz . Eine

sinnvolle Abschätzung für die Schallgeschwindigkeit von PNIPAM lässt sich aus der Lösung mit höchsten Polymerkonzentration bestimmen. Für die 50%ige Mischung ergibt sich im entmischten Zustand eine Brillouin-Frequenz von 12.5 GHz für PNIPAM und 7.7 GHz für das Wasser. Da aufgrund der Vielfachstreuung anzunehmen ist, dass die Streuvektoren für beide Phasen identisch sind, kann die Schallgeschwindigkeit mithilfe von

$$v_P = \frac{\omega_P}{\omega_w} v_W \quad (7.14)$$

bestimmt werden. Hieraus ergibt sich mit dem Literaturwert für die Schallgeschwindigkeit von Wasser schließlich $v_P \approx 2504$ m/s. Dieser Wert ist mit dem zuvor bestimmten Wert (2550 m/s) im Rahmen des experimentellen Fehlers identisch. Aus der Analyse der Brillouin-Frequenzen ergibt sich sowohl unterhalb als auch oberhalb der Phasenseparation konsistente Werte für die Schallgeschwindigkeit von PNIPAM. Dieses Ergebnis steht im klaren Widerspruch zu der Behauptung, dass oberhalb des Phasenübergangs in der PNIPAM-reichen Phasen ein partieller Glasübergang (bei etwa 35 °C) stattfindet [58]. Bei einem echten Glasbildner ist die Hyperschallgeschwindigkeit und damit die adiabatische Kompressibilität größer als in der flüssigen Phase [31, 57]. Da die adiabatische Kompressibilität jedoch in den PNIPAM-reichen Domänen identisch mit der derjenigen Kompressibilität der PNIPAM-Komponente im Einphasengebiet ist, kann ein Glasübergang ausgeschlossen werden.

Um die Bifurkation der Brillouinfrequenzen in der Abbildung 7.2 zu interpretieren soll im folgenden die Hydrodynamik von Polymergelen betrachtet werden. In der linearisierten Hydrodynamik von Polymergelen koppeln die Schallwellen der Flüssigkeit und des Polymernetzwerkes aneinander [138]. Die Schallwellen der beiden Medien koppeln sowohl elastisch als auch durch Reibung aneinander. Ist die mechanische Kopplung zwischen den Medien stark, so tritt nur eine propagierende longitudinale Mode auf. Dieser Fall tritt unterhalb der Phasenseparation auf, und das Brillouinspektrum enthält nur ein Brillouindublett. Im Zweiphasengebiet sind die Schallwellen nur schwach aneinander gekoppelt bzw. vollständig entkoppelt. In diesem Fall treten zwei propagierende longitudinale Moden auf. Die weitere Analyse der Aufspaltung der Brillouinlinien in Abbildung 7.2 soll anhand eines stark vereinfachten Modells ähnlich zu [138] erfolgen. Hierbei werden dissipative Beiträge durch die Viskosität der Wassers und des Polymers sowie die Wärmeleitung vernachlässigt. Die elastische Kopplung der longitudinalen Bewegungen des Wassers x_W und des Polymers x_P für einen gegebenen Wellenvektor wird durch das folgende Gleichungssystem beschrieben: ⁷

$$\begin{aligned} \rho_P \ddot{x}_P + \rho_P \omega_P^2 x_P + k_{os}(x_P - x_W) &= 0 \\ \rho_W \ddot{x}_W + \rho_W \omega_W^2 x_W + k_{os}(x_W - x_P) &= 0. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Die Bewegungsgleichungen hängen von der jeweiligen Dichte $\rho_{P,W}$ und der Brillouinfrequenz der isolierten $\omega_{P,W}$ der isolierten Systeme ab. ⁸ Die elastische Kopplung

⁷Der Term für die elastische Kopplung der Moden unterscheidet sich von derjenigen, die in [138] angegeben ist.

⁸Die Brillouinfrequenzen $\omega_{P,W}$ wiederum hängen von dem Volumenmodul $K_{P,W}$ und dem Schermodul $\mu_{P,W}$ über $\rho_{P,W} \omega_{P,W}^2 = (K_{P,W} + 4/3 \mu_{P,W}) q^2$ ab.

zwischen den Schallwellen beider Komponenten ist durch die Konstante k_{os} parametrisiert. Zur Interpretation der Kopplungskonstante k_{os} sei die Bewegung des Wassers ρ_W in (Gl. 7.15) betrachtet: Das Wasser kann sich zum in dieselbe oder in die entgegengesetzte Richtung wie die Polymerketten bewegen. Ist die Kopplungskonstante k_{os} sehr hoch, so ist die Bewegung des Wassers nahezu fest an die Bewegung der Polymerketten verbunden. Unterhalb des Phasenübergangs ist das Wasser aufgrund des osmotischen Moduls M_{os} an das Polymer gebunden. Damit ist zu erwarten, dass nur eine einzige propagierende Mode mit einer Schallgeschwindigkeit auftritt.⁹ Bei der Annäherung an die Phasenübergangstemperatur sinkt das osmotische Modul ab, wodurch die Bindung des Wassers an die Polymerketten abnimmt. Die Bewegung der Wassermoleküle wird zunehmend unabhängig von derjenigen der Polymerketten. Dies abnehmende Kopplung von Wasser und Polymerbewegung wird im Rahmen der (Gl. 7.15) durch einen kleineren Wert der Kopplungskonstante k_{os} modelliert. Insgesamt zeigen diese Überlegungen, dass die elastische Kopplung osmotische Eigenschaften der Polymerlösung im Rahmen der Ausbreitung von Hyperschallwellen nachstellt. Offensichtlich besteht eine enge oder gar proportionale Beziehung zwischen der elastischen Kopplungskonstante k_{os} und dem osmotischen Modul M_{os} .

Zur Interpretation der Brillouinfrequenzen insbesondere im phasenseparierten Gebiet sind die Eigenfrequenzen $\omega_{1,2}$ der propagierenden Moden relevant. Diese ergeben sich aus den charakteristischen Gleichungen, die mittels Laplacetransformation aus (Gl. 7.15) gewonnen werden zu:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{\tilde{\omega}_P^2 + \tilde{\omega}_W^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\tilde{\omega}_P^2 - \tilde{\omega}_W^2}{2}\right)^2 + \frac{k_{os}^2}{\rho_W \rho_P}}. \quad (7.16)$$

Zur einfacheren Darstellung werden die Abkürzungen $\tilde{\omega}_i^2 := \omega_i^2 + \frac{k_{os}}{\rho_i}$ verwendet. Verschwindet k_{os} , so ergeben sich die Eigenfrequenzen des Wassers ω_W oder des ω_P . Ist k_{os} von Null verschieden, so unterscheiden sich die Eigenfrequenzen $\omega_{1,2}$ von denjenigen der einzelnen Komponenten. Offensichtlich "polarisiert" der Wurzelterm die Eigenfrequenzen der beiden Schallmoden.

Es soll nun davon ausgegangen werden, dass (Gl. 7.16) die wesentlichen Eigenschaften der Aufspaltung der Brillouinlinien oberhalb der Phasenseparation beschreibt und die Frequenzen $\omega_{1,2}$ mit den beobachteten Brillouinfrequenzen des Lorentzdublettes (Gl. 7.8) formal identifiziert werden können. Ausgehend von diesen Überlegungen lässt sich die "Polarisation" in den Brillouinspektren oberhalb der Phasenseparation durch die Größe

$$\Psi = \frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{\omega_1^2 + \omega_2^2} \quad (7.17)$$

charakterisieren. Aufgrund seiner formalen Ähnlichkeit zu einer Polarisation oder einer Magnetisierung soll diese im folgenden als Ordnungsparameter bezeichnet bzw. interpretiert werden.

⁹Diese Annahme ist falsch: Ohne einer zusätzlichen Reibung zwischen den Bewegungen der Medien bildet sich keine Mode mit einer gemeinsamen Ausbreitungsgeschwindigkeit. Dies wird später diskutiert.

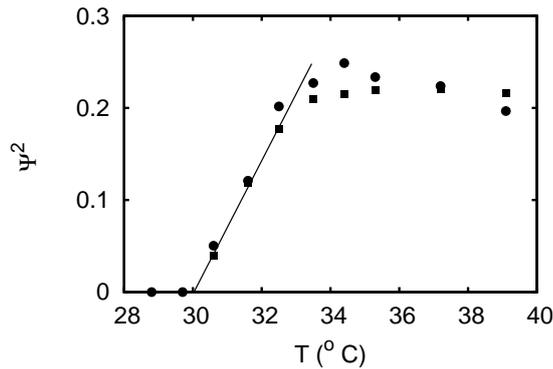


Abbildung 7.4: Quadrat des Ordnungsparameters Ψ^2 einer 50 %ige PNIPAM/Wasserlösung in Abhängigkeit von der Temperatur T oberhalb der Phasenseparation. Quadrate: Ordnungsparameter bestimmt nach Methode (Gl. 7.17); Kreise: Ordnungsparameter bestimmt nach Methode (Gl. 7.18). Die Gerade zwischen 30 und 33 °C stellt die Erwartung im Rahmen der Molekularfeld Näherung dar.

Die Interpretation von (Gl. 7.17) als Ordnungsparameter soll durch folgende Überlegung und Beobachtung verdeutlicht werden: Am Phasenübergang bilden sich Domänen mit jeweils einer Komponente heraus. Für das vorliegende System ist PNIPAM die Komponente mit dem geringeren Anteil an der Lösung. Am Phasenübergang bilden sich daher Domänen mit dieser Komponente heran. Wie die Spektren in den Abbildung 7.1b-d zeigen, tritt am Phasenübergang ein zweite schwache Brillouinlinie auf. Die Intensität dieser Linie ist durch die Amplitude entsprechenden Lorentz-Kurve S_2 auf der Anpassung von (Gl. 7.8) an die Daten bestimmt. Es ist anzunehmen, dass die Lorentz-Amplituden proportional zu der Volumenfraktion des jeweiligen Komponente ist. Da die Volumenfraktion des PNIPAMs direkt am Phasenübergang verschwindet, ist anzunehmen, dass diese auch den Ordnungsparameter darstellt. Insgesamt ergibt sich mit

$$\Psi = \frac{S_2}{S_1 + S_2} \quad (7.18)$$

eine zur (Gl. 7.17) alternative Definition bzw. Methode zur Bestimmung des Ordnungsparameters.

In der Abbildung 7.4 ist das Quadrat des Ordnungsparameter Ψ^2 nach (Gl. 7.17) und (Gl. 7.18) für eine 50 % Polymerlösung als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Bei dieser Polymerkonzentration ist der Verlauf des Ordnungsparameters nahezu identisch. Diese Beobachtung stützt die Annahmen, dass der Ordnungsparameter für das System durch die Polarisation der Brillouinlinien oberhalb des Phasenübergangs bestimmt ist. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters unterliegt im phasenseparierten Gebiet im allgemeinen einem Potenzgesetz [38]:

$$\Psi \propto |T - T_C|^\beta \quad (7.19)$$

mit dem kritischen Exponenten β . Im Rahmen der Molekularfeld-Näherung ist der Exponent des Ordnungsparameters $\beta = 1/2$. Wie aus der Abbildung 7.4 zu erkennen ist, unterliegt die Temperaturabhängigkeit des Quadrats des Ordnungsparameters

7 Dynamische Eigenschaften von PNIPAM-Lösungen

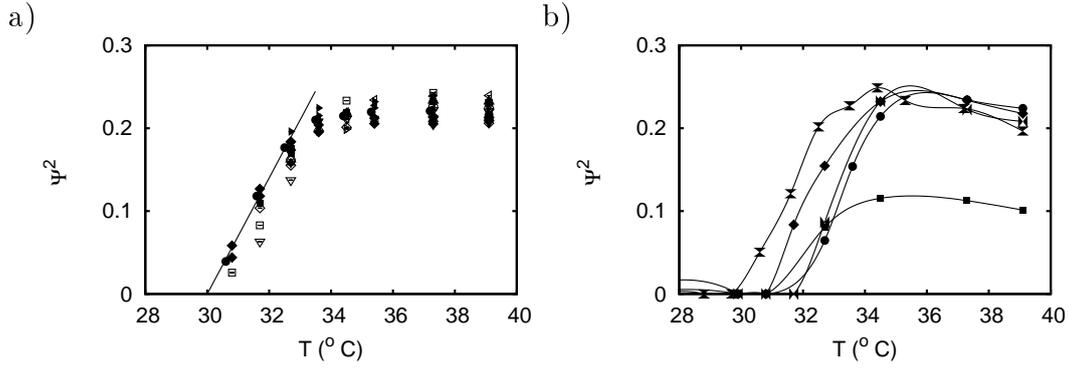


Abbildung 7.5: Quadrat des Ordnungsparameters Ψ^2 der Schallgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur T oberhalb der Phasenseparation. a) Ordnungsparameter nach Methode (Gl. 7.17) für die Konzentrationen 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 42, 50, 52 und 57 % sowie Wiederholungsmessungen. Die Gerade zwischen 30 und 33 °C entspricht der Molekularfeld-Näherung. b) Ordnungsparameter nach Methode (Gl. 7.18) für die Konzentrationen 20 % (Quadrat), 25 % (Raute), 30 % (Kreis), 35 % (Ventil) und 50 % (Eieruhr). Die durchgezogenen Linien heben den Kurvenlauf hervor.

zwischen 30 und 33 °C in Übereinstimmung mit der Molekularfeld-Näherung einer Geraden. Oberhalb von 33 °C, und damit nur geringfügig oberhalb der LCST ist der Ordnungsparameter nach (Gl. 7.17) von der Temperatur weitgehend unabhängig und erreicht. Da (Gl. 7.17) von dem Wellenvektor q unabhängig ist, können in dieser die Brillouinfrequenzen gegen die entsprechenden Hyperschallgeschwindigkeiten ersetzt werden. Als unmittelbare Folgerung aus diesem Ansatz ergibt sich ein weiterer Abschätzung für die Schallgeschwindigkeit v_P von PNIPAM:

$$v_P = \sqrt{\frac{1 + \Psi^2}{1 - \Psi^2}} v_W. \quad (7.20)$$

Aus dem Sättigungswert $\Psi^2 = 0.22$ und der Schallgeschwindigkeit für Wasser ergibt sich $v_P = 1910$ m/s. Dieser Wert ist deutlich kleiner als derjenige, der sich mithilfe von (Gl. 7.13) und (Gl. 7.14) gewinnen lässt.

Oberhalb von 33 °C treten leichte Abweichungen im Temperaturverlauf der nach den beiden Methoden bestimmten Ordnungsparametern auf. Der nach (Gl. 7.18) bestimmte Ordnungsparameter steigt zunächst weiter an als derjenige nach der Komplementärmethode bestimmte und fällt anschließend wieder ab. Dieser Abfall ist auf das Ausfallen des PNIPAMs aus der Lösung zurückzuführen.

In der Abbildung 7.5a ist das Quadrat des Ordnungsparameters Ψ^2 nach (Gl. 7.17) für Polymerkonzentrationen von 5 bis 57 % dargestellt. Der Verlauf der Messdaten ist dabei im Wesentlichen von der Konzentration, der Vorgeschichte der Probe und der jeweiligen Versuchsdauer unabhängig.¹⁰ Es wird deshalb davon ausgegangen, dass der Ordnungsparameter eine thermodynamische Größe ist. Aus der Abbildung geht des weiteren hervor, dass die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters mit der Molekularfeld-Näherung verträglich ist. Eine detailliertere Betrachtung

¹⁰Die Dauer der einzelnen Versuche betrug zwischen einem Tag und einer Woche.

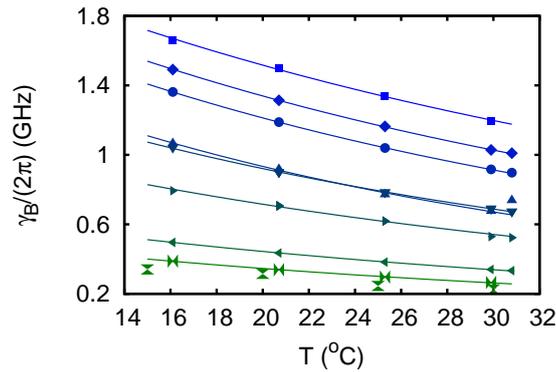


Abbildung 7.6: Brillouin Linienbreiten $\gamma_B/(2\pi)$ in Abhängigkeit von der Temperatur T unterhalb der Phasenseparation für unterschiedliche PNIPAM Konzentrationen. 50% (Quadrat), 42% (Raute), 35% (Kreis), 30% (nach oben zeigendes Dreieck), 25% (nach unten zeigendes Dreieck), 20% (nach rechts zeigendes Dreieck), 10% (nach links zeigendes Dreieck), Wasser (Ventil), Literaturwert für Wasser (Eieruhr) nach [71]. Die durchgezogenen Kurven stellen Anpassungen an ein Arrhenius Verhalten dar.

zeigt, dass der Ordnungsparameter je nach Konzentration der Probe zwischen 30 und etwa 30.5°C verschwindet. Dies ist charakteristisch für einen kritischen Punkt. Desweiteren fällt auf, dass der Ordnungsparameter oberhalb von etwa 33°C von der Temperatur weitgehende unabhängig ist. Diese Temperatur liegt nahe an der LCST und stellt möglicher Weise einen zweite kritische Temperatur dar. Die entsprechende Diskussion erfolgt weiter unten.

Die Abbildung 7.5b stellt das Quadrat des Ordnungsparameters Ψ^2 nach Methode (Gl. 7.18) für eine kleine Auswahl weiterer PNIPAM Konzentrationen dar. Die Messdaten folgen zwar für die Konzentrationen 25 bis 50 % einem ähnlichen Verlauf wie in Abbildung 7.5a. Es treten jedoch Abweichungen auf, die nicht systematisch von der Konzentration abhängen. Zudem nimmt der Ordnungsparameter für Temperaturen oberhalb von 35°C scheinbar ab. Dies ist auf das Ausfallen des Polymers aus der Lösung zurückzuführen. Bei der niedrigeren Polymerkonzentration ist das phasenseparierte PNIPAM bereits in einem früheren Stadium der Entmischung instabil und fällt bereits bei niedrigeren Temperaturen aus. Dies wird am Verlauf des Ordnungsparameters für die Polymerkonzentration von 20 % deutlich. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass die Proben in der Abbildung 7.5b ausschließlich aus Primärmessungen von frischpräparierten Proben stammen. Nachmessungen an denselben Proben oder Proben, die aus der Verdichtungsserie (42, 52, 57 %) der 35 % Probe stammen, zeigen ein unsystematischeres Verhalten und folgen für höhere Temperaturen einem Verlauf der 20 % Probe ähnelt. Der Ordnungsparameter lässt sich mithilfe der Methode, die auf der Frequenzverschiebung nach (Gl. 7.17) reproduzierbarer bestimmen.

Neben den Brillouinfrequenzen ist die Schalldämpfung in einer Flüssigkeit charakteristisch. Die Dämpfung der Schallwellen führt zu einer Linienverbreiterung. In der Abbildung 7.6 sind die halben Linienbreiten $\gamma_B/(2\pi)$ für Temperaturen unterhalb der Phasenseparation dargestellt. In dem betrachteten Temperaturintervall nehmen die halben Linienbreiten kontinuierlich mit zunehmender Temperatur ab. Hierbei

7 Dynamische Eigenschaften von PNIPAM-Lösungen

ist auffällig, dass die Steigung geringfügig von der Polymerkonzentration abhängt. Nach (Gl. 7.6) ist die Linienbreite $2\gamma_B$ mit der thermischen Diffusivität und über die longitudinale Viskosität $D_V = (\eta_V + \frac{4}{3}\eta_S)/\rho$ [22] mit Transportgrößen wie der Volumenviskosität η_V und Scherviskosität η_S verbunden

$$\gamma_B = \frac{1}{2} \left(\frac{\eta_V + \frac{4}{3}\eta_S}{\rho} + (\gamma_{ad} - 1)D_T \right) q^2. \quad (7.21)$$

Diese Transportgrößen unterliegen häufig einem aktivierten Prozess. Daher ist es naheliegend die halbe Linienbreiten γ_B durch einen Arrheniusansatz zu beschreiben:

$$\gamma_B = \gamma_{B0} \exp(E_A/k_B T). \quad (7.22)$$

Hierbei ist E_A die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmannkonstante und γ_{B0} die auf unendlich hohe Temperaturen extrapolierte halbe Linienbreite. Die Anpassung des Arrhenius Modells (Gl. 7.22) ist ebenfalls in der Abbildung 7.6 dargestellt.

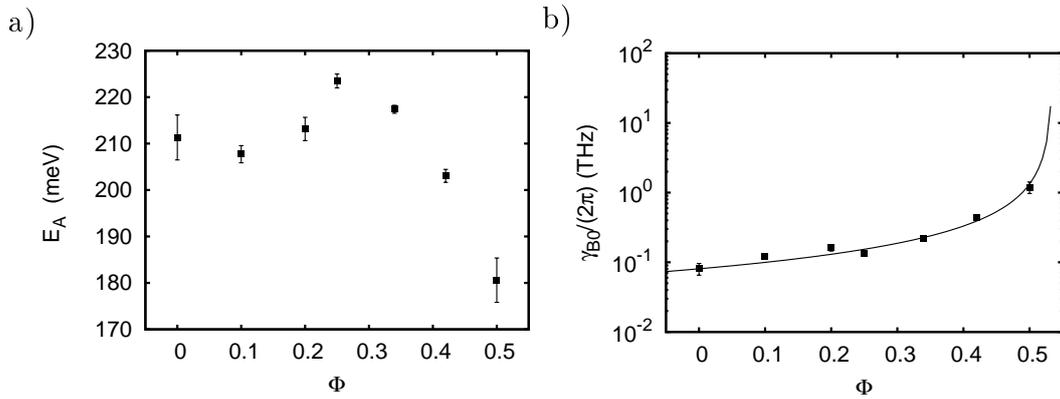


Abbildung 7.7: Arrheniusanalyse der Schalldämpfung in Abhängigkeit von der Massenfraktion Φ . a) Aktivierungsenergie E_A für die Schalldämpfung. b) Halbe Brillouinlinienbreiten $\gamma_{B0}/(2\pi)$ ohne Aktivierung. Die durchgezogene Kurve stellt eine Anpassung des Krieger-Dougherty Gesetzes (Gl. 7.23) dar.

Die Abbildung 7.7a zeigt die Anregungsenergien E_A zur Schalldämpfung in Abhängigkeit von der Massenfraktion Φ . Die Anregungsenergie nimmt im Bereich zwischen 10 und 25% kontinuierlich zu und fällt anschließend wieder ab. Für die höheren Polymerkonzentrationen ist die Anregungsenergie geringer als in Wasser. Das Maximum der Anregungsenergie ist möglicherweise auf eine kooperative Dissoziation von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen [156]. Eine eingehender Analyse dieser Idee erfolgt weiter unten.

Die auf unendlich hohe Temperaturen extrapolierte Schalldämpfung (Abb. 7.7b) zeigt im Gegensatz zur Aktivierungsenergie keinen Auffälligkeiten für kleine und mittlere Polymerkonzentrationen. Die Abhängigkeit von γ_{B0} von der Massenfraktion lässt sich durch die Krieger-Dougherty Gleichung [121]

$$\gamma_{B0} = \gamma_{B0,Wasser} \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}} \right)^{-p} \quad (7.23)$$

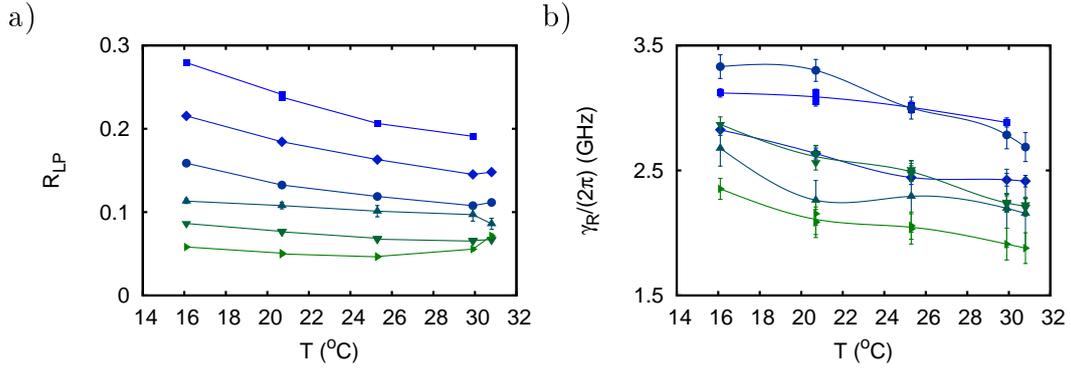


Abbildung 7.8: Landau-Placzek Verhältnis R_{LP} und halbe Rayleigh Linienbreite $\gamma_0/(2\pi)$ in Abhängigkeit von der Temperatur unterhalb der Phasenseparation für die folgenden Massenfraktionen: 50% (Quadrat), 42% (Raute), 35% (Kreis), 30% (nach oben zeigendes Dreieck), 25% (nach unten zeigendes Dreieck), 20% (nach rechts zeigendes Dreieck). a) Landau-Placzek Verhältnis. b) Rayleigh Linienbreite.

beschreiben. Die Daten in Abbildung 7.7b deuten ein divergierendes Verhalten bei höheren Massenfraktionen an. Aus der Anpassung der Krieger-Dougherty Gleichung ergibt sich eine kritischen Massenfraktion von 0.53 ± 0.03 bzw. eine kritische Volumenfraktion von 50 vol%. Dieser Wert liegt etwas unterhalb der kritischen Packungsdichte $\Phi_{krit}^{MCT} = 0.52$ für einen idealen Glasübergang einer einatomigen Flüssigkeit [21, 87]. Der Exponent $p = 1.02 \pm 0.25$ in (Gl. 7.23) ist mit der intrinsischen Viskosität $[\eta] = p/\Phi_{max}^{vol} = 1.92$ verbunden [152, 225]. Der hier ermittelte Wert für die intrinsische Viskosität ist kleiner als 2,5, der sich für kugelförmige Suspensionen ergibt [225].

Die Abbildung 7.8a zeigt das Landau-Placzek Verhältnis R_{LP} in Abhängigkeit von der Temperatur für Polymerkonzentrationen oberhalb von 20 %. Das Landau-Placzek-Verhältnis fällt bis 26 °C für alle Temperaturen linear ab. Zwischen 26 und 31 °C ist der Abfall weniger stark bzw. steigt wieder geringfügig an. Diese Phänomen tritt am deutlichsten bei der PNIPAM-Lösung mit 20% Gewichtsanteilen PNIPAM auf. Dieser schwache Anstieg stellt eine schwach ausgeprägte Anomalie dar. Hierzu sei den Zusammenhang zwischen dem Landau-Placzek-Verhältnis R_{LP} und adiabatische Exponenten γ_{ad} hingewiesen. Für ein einatomiges System ist dieses durch (Gl. 7.3) gegeben. Nach [66] divergiert der adiabatische Exponent nach dem Potenzgesetz:

$$\gamma_{ad} \propto |T - T_C|^{-(\gamma-\alpha)}. \quad (7.24)$$

Hierin ist der Exponent für die Suszeptibilität $\gamma \approx 1$ und der Exponent für die Wärmekapazität $\alpha \approx 0$. Der beobachtete leicht Anstieg des Landau-Placzek-Verhältnisses könnte mit dieser Singularität in Zusammenhang stehen.

Die halbe Rayleigh-Linienbreite ist $\gamma_R/(2\pi)$ in der Abbildung 7.8b für Temperaturen unterhalb der Phasentrennung dargestellt. Diese ist mit der thermischen Diffusivität über $\gamma_R = D_T q^2$ verbunden. Im Gegensatz zum Landau-Placzek Verhältnis weist die Rayleigh-Linienbreite kein systematisches Verhalten auf. Dies ist teilweise als ein Artefakt des hier zugrunde liegenden Lorentzmodells zu interpretie-

ren.

7.4 Mountainmodell

Die bisherige Analyse der Brillouinspektren basiert auf der Annahme von einer diffusiven und zwei propagierenden Moden in der Polymerlösung. Aus diesem Ansatz ergibt sich das Lorentztripllett (Gl. 7.7). Bei diesem Ansatz steht das Verständnis der einzelnen Moden im Vordergrund. Grundsätzlich sind die charakteristischen Größen der Schallausbreitung und der Diffusion durch die Materialparameter festgelegt. Die beobachteten Spektren sind teilweise jedoch sehr breit, sodass es zu einer Überlagerung der diffusiven mit den propagierenden Moden kommt. Daher ist anzunehmen, dass das Modell von separierten Moden nicht zutreffend ist und einen Rückschluss auf die Materialparameter erschwert oder gar verfälscht wird. Daher erscheint es als sinnvoll die Brillouinspektren erneut unter dem Gesichtspunkt einer einkomponentigen nichtrelaxierenden Flüssigkeit zu betrachte, hier jedoch keine Aufspaltung in spezielle Moden vorzunehmen. Das allgemeine Modell einer einatomigen Flüssigkeit mit Relaxation der Volumenviskosität wurde von Mountain entwickelt [149] entwickelt. Unter Vernachlässigung der Relaxation der Volumenviskosität ergibt sich das folgende Spektrum:

$$S(\omega) = S_0 \frac{N_1(\omega)D_1(\omega) + N_2(\omega)D_2(\omega)}{D_1^2(\omega) + D_2^2(\omega)}, \quad (7.25)$$

mit den Funktionen [22, 149]

$$\begin{aligned} N_1(\omega) &= -\omega^2 + \gamma_{ad}D_Tq^2D_Vq^2 + \omega_B^2(1 - 1/\gamma_{ad}) \\ N_2(\omega) &= \omega[\gamma_{ad}D_Tq^2 + D_Vq^2] \\ D_1(\omega) &= -\omega^2(\gamma_{ad}D_Tq^2 + D_Vq^2) + \omega^2D_Tq^2 \\ D_2(\omega) &= \omega[-\omega^2 + \omega_B^2 + \gamma_{ad}D_Tq^2D_Vq^2]. \end{aligned} \quad (7.26)$$

Es ist zu beachten, dass mit der Brillouinfrequenz ω_B , der reduzierten longitudinalen kinematischen Viskosität D_Vq^2 , der reduzierten thermischen Diffusivität D_Tq^2 , der Streuintensität S_0 und dem adiabatischen Exponenten γ_{ad} dieselbe Anzahl von Modellparametern zur Verfügung steht wie im Lorentzansatz (Gl. 7.7). Die Kurven, die sich aus der Anpassung des Modells ergeben sind von denjenigen in der Abbildung 7.1 nicht zu unterscheiden.

Die Abbildung 7.9a zeigt Brillouinfrequenzen, die sich aus der Anpassung des Modells (Gl. 7.25) ergeben, für das Einphasengebiet. Hierbei werden die Werte der Lorentznäherung (Gl. 7.7) im wesentlichen reproduziert.

Aus der Darstellung des Brillouinspektrums durch Lorentzprofile folgt, dass die Linienbreite der propagierenden Mode von den Fundamentalparametern wie der longitudinalen kinematischen Viskosität, der thermischen Diffusivität und dem Adiabatenindex abhängt (Gl. 7.21). Da in der Analyse der Brillouinspektren die Rayleighlinie nicht gut bestimmbar war (Abb. 7.8b), konnten die Beiträge der longitudinalen kinematischen Viskosität und der thermischen Diffusivität zur Brillouinlinienbreite nicht

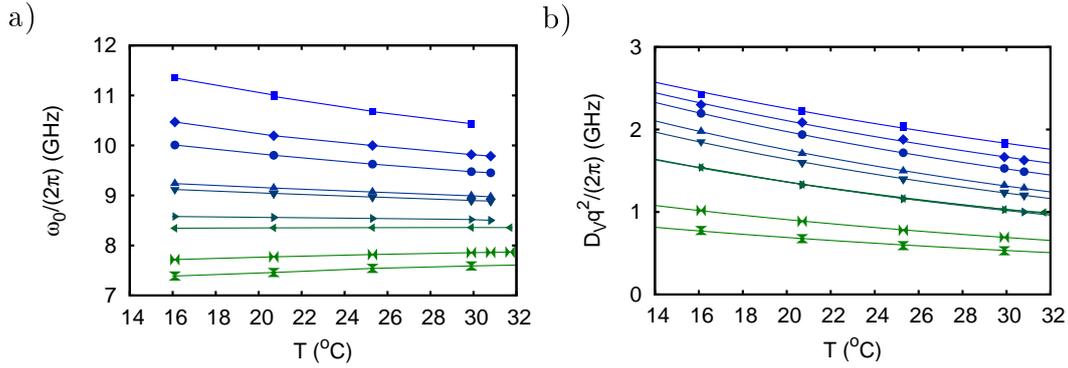


Abbildung 7.9: Brillouinfrequenzen $\omega_0/(2\pi)$ und reduzierte longitudinale kinematische Viskositäten $D_V q^2/(2\pi)$ aus der Anpassung von (Gl. 7.25) an die Brillouinspektren in Abhängigkeit von der Temperatur T für verschiedene Massenfraktionen: 50 % (Quadrat), 42 % (Raute), 35 % (Kreis), 30 % (nach oben zeigendes Dreieck), 25 % (nach unten zeigendes Dreieck), 20 % (nach rechts zeigendes Dreieck), 15 % (nach links zeigendes Dreieck), 10 % (Ventil) und Wasser (Eieruhr). a) Brillouinfrequenz. b) reduzierte longitudinale kinematische Viskosität.

separiert werden. Dies ist jedoch durch den vollständigen Modellansatz (Gl. 7.25) möglich. Die entsprechenden Werte für $D_V q^2/(2\pi)$ sind in der Abbildung 7.9b für Temperaturen unterhalb der Phasenseparation dargestellt. Ihre Temperaturabhängigkeit entspricht qualitativ derjenigen der Brillouinlinien. Jedoch ist der Beitrag der longitudinalen kinematischen Viskosität zur Brillouinfrequenz je nach Polymerkonzentration bis zu 30% geringer. Die longitudinalen kinematischen Viskosität unterliegt einem Arrhenius Verhalten, dass ebenfalls in der Abbildung 7.9b wiedergegeben ist.

Die Aktivierungsenergie für D_V in Abhängigkeit von der Massenfraktion ist in der Abbildung 7.10a wiedergegeben. Die Anregungsenergie steigt mit zunehmender Polymerkonzentration bis zu einer Massenfraktion von etwa 20 % an und fällt anschließend wieder ab. Dieses Verhalten lässt sich durch folgendes Modell erklären. Hierzu sei angenommen, dass in der Lösung zwei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Eine Bindungsart bestehe aus Bindungen zwischen zwei Wassermolekülen. Die Häufigkeit mit der diese Bindung vorliegt ist durch die bedingte Wahrscheinlichkeit festgelegt, dass sich zwei Wassermoleküle in demselben Volumenelement befinden. Näherungsweise ist diese Häufigkeit proportional zu $(1 - \Phi)^2$. Die zweite Bindungsmöglichkeit bestehe aus Bindungen zwischen einem Wassermolekül und dem Polymer. In diesem Falle ist die Wahrscheinlichkeit näherungsweise proportional zu $(1 - \Phi)\Phi$. Diese Verbindungen können jedoch nach dem Konzept der kooperativen Hydratation [156] nicht isoliert von einander dehydriert werden. Da das Aufbrechen einer solchen Bindung jedoch einen Dehydrationsvorgang darstellt, müssen dabei noch weitere Wasserstoffbrückenbindungen in der unmittelbaren Umgebung betroffen sein. Unter der Annahme, dass bei diesem Vorgang $n - 1$ weitere Wassermoleküle betroffen sind, ist die Häufigkeit eines solchen Bruchs proportional zu $(1 - \Phi)^n \Phi$. Ausgehend von diesen Überlegungen wird der folgende Ansatz für die

7 Dynamische Eigenschaften von PNIPAM-Lösungen

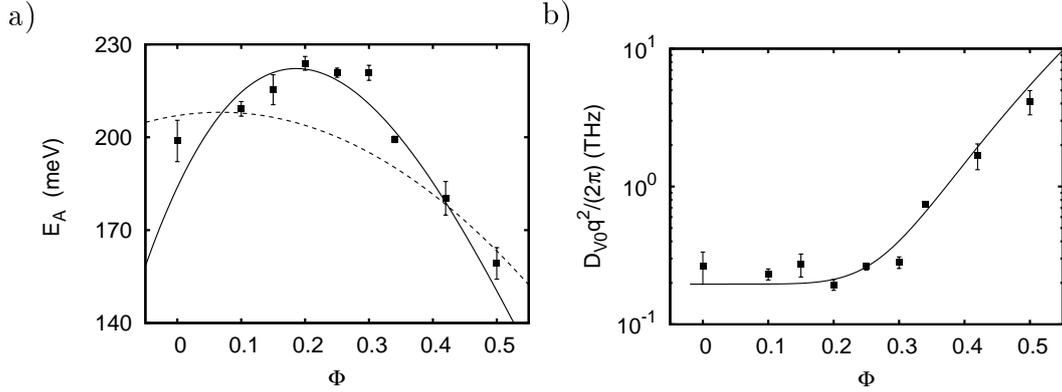


Abbildung 7.10: a) Aktivierungsenergie E_A in Abhängigkeit von der Massenfraktion Φ . Die Kurven stellen Anpassungen des Modells (7.27) an die Daten dar. Die durchgezogene Kurve ergibt sich aus der freien Anpassung aller Parameter des Modells. Bei der gestrichelten Kurve ist der Exponent auf $n = 1$ fixiert. In diesem Fall werden ausschließlich äußeren liegende Datenpunkte berücksichtigt. b) Extrapolation der reduzierten longitudinalen kinematischen Viskosität auf unendlich hohe Temperaturen $D_{v0}q^2/(2\pi)$.

Konzentrationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie gewählt:

$$E_A = A_{WW}(1 - \Phi)^2 + A_{WP}(1 - \Phi)^n \Phi \quad (7.27)$$

Die Koeffizienten A_{WW} und A_{WP} stellen nicht notwendigerweise die Aktivierungsenergie für die betreffende Wasserstoffbrückenbindungen dar. Unter der Annahme, dass Bindungen zwischen Wassermolekülen und dem Polymer unabhängig voneinander aufbrechen, läßt sich das Maximum der Anregungsenergie nicht beschreiben. Hierbei wird die Kooperationszahl n in (Gl. 7.27) eins gesetzt. Die freie Anpassung der Kooperationszahl n führt zu einer qualitativen Wiedergabe des experimentellen Befundes. Die Kooperationszahl von $n = 1.95 \pm 0.26$ spricht dafür, dass eine Bindung zwischen einem Wassermolekül und der Polymerkette nur dann aufbricht, wenn ein weiteres Wassermolekül daran beteiligt ist.

Die Extrapolation der reduzierten longitudinalen kinematischen Viskosität auf unendlich hohe Temperaturen D_{T0} ist in der Abbildung 7.10b wiedergegeben. Unterhalb von 20 % ist D_{T0} nahezu von der Massenfraktion unabhängig. Oberhalb von 20 % steigt diese jedoch steil an. Im Gegensatz zur analogen Analyse der Brillouinlinienbreite (Abb. 7.7b) fehlt in diesem Fall jedoch jedes Anzeichen für eine Singularität in der Packungsdichte.

In der Abbildung 7.11a ist der adiabatische Exponent γ_{ad} für Polymerkonzentrationen oberhalb von 20 % in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Diese Resultate unterscheiden sich nur geringfügig von denjenigen, die auf der Anpassung des Landau-Placzek Verhältnisses in Verbindung mit (Gl. 7.3) beruhen. Der leichte Anstieg des adiabatischen Exponenten könnte mit der theoretisch vorausgesagten Anomalie (Gl. 7.24) [66] zusammenhängen.

Die Abbildung 7.11b zeigt die reduzierte thermische Diffusivität $D_T q^2$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Obwohl die thermische Diffusivität im wesentlichen

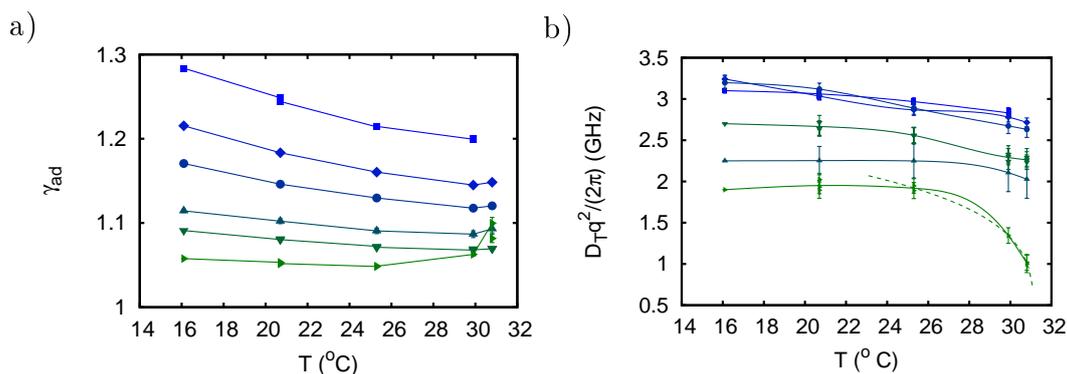


Abbildung 7.11: Adiabatenexponent γ_{ad} und reduzierte thermische Diffusivität $D_T q^2 / (2\pi)$ für die Massenfraktionen Φ 50 % (Quadrat), 42 % (Raute), 30 % (Kreis), 25 % (nach oben zeigendes Dreieck), 25 % (nach unten zeigendes Dreieck) und 20 % (Ventil) in Abhängigkeit von der Temperatur T . a) Adiabatenexponent. b) Reduzierte thermische Diffusivität. Die gestrichelte Kurve ist eine Anpassung an das Potenzgesetz (Gl. 7.28).

der Rayleighlinienbreite entspricht, lässt sich diese Größe durch die Anwendung des vollständigen Modells (Gl. 7.25) besser bestimmen. Oberhalb von 30 % nimmt die thermische Diffusivität etwa linear mit zunehmender Temperatur ab. In diesen Fällen treten keine Anomalien in der Nähe der Phasentrennung auf. Bei niedrigeren Konzentrationen fällt die thermische Diffusivität jedoch für Temperaturen oberhalb von 25 °C schneller ab. Bei der Probe mit einer Konzentration von 20 % ist dieser Abfall am deutlichsten ausgeprägt. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Diffusivität in der Nähe des kritischen Punktes ist vor allen durch die Kritikalität der isobaren Wärmekapazität $C_P \propto |T - T_C|^{-\gamma}$ bestimmt [44, 108, 148]:¹¹

$$D_T = \frac{\Lambda}{\rho C_P} \propto |T - T_C|^{-\gamma}. \quad (7.28)$$

Hierzu wird angenommen, dass die Wärmeleitfähigkeit Λ nicht kritische ist. Aus der Anpassung an die Daten ergibt sich die kritische Temperatur $T_C = 31.2$ °C und der kritische Exponent $\alpha = 0.23$. Der Wert für den kritischen Exponenten ist nahezu identisch mit demjenigen des SAW-Modells.¹² Dieser Befund legt nahe, dass das ausgeschlossene Volumen bei der 20%igen Probe eine besondere Rolle spielt.¹³ Der Wellenvektor in den vorliegenden Experimenten liegt bei etwa $3 \cdot 10^5$ cm⁻¹. Hieraus lässt sich die thermische Diffusivität im nichtkritischen Bereich zu $D_T \approx 0.2$ cm²/s abschätzen. Dieser Wert ist um etwa zwei Größenordnungen größer als der Literaturwert (ca. 10^{-3} cm²/s) [37, 150].

7.5 Relaxationsmodell

Die bisherige Auswertung der Brillouinspektren beruhen auf der Annahme einer einkomponentigen atomaren Flüssigkeit. Dies ist eine starke Vereinfachung, da das

¹¹Andere Quellen [139] geben eine Abhängigkeit von der isochoren Wärmekapazität $C_V \propto |T - T_C|^{-\alpha}$ an.

¹²Self-Avoiding-Walk: $\alpha = 0.24$ [38].

¹³Eingehendere Diskussionen finden sich in Kapitel 3.

System eine binären Mischung aus Wasser und Polymer ist. Diese Mischung ist eine viskose Flüssigkeit, in der die Wechselwirkung zwischen den Molekülsegmenten die Ausbreitung von Schallwellen beeinflussen. Hierbei koppeln die translatorischen an die strukturelle Freiheitsgrade der Moleküle an. Die Dynamik der strukturellen Umorientierung bestimmt das viskoelastische Verhalten der Polymerlösung. Um die Auswirkung dieser Dynamik auf das Brillouinspektrum zu untersuchen, bedarf es eines geeigneten Modells. Ein Ansatz besteht darin, die hydrodynamischen Gleichungen um eine frequenzabhängige Volumenviskosität zu erweitern [149]. Ein anderer Ansatz bezieht sich auf die generalisierte generalisierten Hydrodynamik. Bei diesem Ansatz wird die Dynamik der Dichtekorrelationsfunktion $\phi(t) = \langle \rho_p(t) \rho_q(0)^* \rangle$ untersucht. Die zeitliche Entwicklung der Dichtekorrelationsfunktion unterliegt der generalisierten Langevingleichung [91, 179]:

$$\ddot{\phi}(t) + \gamma_0 \dot{\phi}(t) + \omega_0^2 \phi(t) + \int_0^t m(t-t') \dot{\phi}(t') dt' = 0. \quad (7.29)$$

In diesem Modell ist ω_0 die isotherme Brillouinfrequenz¹⁴, γ_0 eine reguläre instantane Dämpfung, die nicht auf der strukturellen Relaxation beruht. Die Gedächtnisfunktion $m(t)$ beschreibt die Relaxation des longitudinalen Stresse durch strukturelle Umorientierung der Moleküle. Ohne Gedächtnisfunktion vereinfacht sich die Langevingleichung zu einem gedämpften harmonischen Oszillator. Die Streuintensität geht aus der Korrelationsfunktion über eine Laplacetransformation¹⁵ mit der Anfangsbedingung $\phi(t=0) = 1$ und $\dot{\phi}(t=0) = 0$ hervor:

$$S(\omega) = S_0 \frac{\gamma_0 + m''(\omega)}{[\omega_0^2 - \omega^2 - \omega m'(\omega)]^2 + [\gamma_0 \omega + \omega m''(\omega)]^2} \quad (7.30)$$

In dieser Untersuchung wird angenommen, dass die Gedächtnisfunktion $m(t)$ exponentiell relaxiert.¹⁶ Mithilfe der Laplacetransformation ergibt sich das frequenzabhängige Relaxationsmodul

$$m(\omega) = \frac{i\Delta^2\tau}{1 - i\omega\tau} = -\frac{\Delta^2\omega\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} + i\frac{\Delta^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (7.31)$$

mit der Relaxationszeit τ und Kopplungskonstante Δ^2 . Die Kopplungskonstante ist das reduzierte Relaxationsmodul $\Delta^2 = M_R q^2 / \rho$ und hängt von dem zweiten Moment des intermolekularen Wechselwirkungspotenzials zwischen den Polymerketten ab [127, 128]. Aus der isothermen Brillouinfrequenz ω_0 und die Kopplungskonstante Δ^2 folgt eine Abschätzung für die adiabatische Brillouinfrequenz ω_∞ , die einer maximalen Schallgeschwindigkeit entspricht:

$$\omega_\infty^2 = \omega_0^2 + \Delta^2. \quad (7.32)$$

¹⁴Die isotherme Brillouinfrequenz $\omega_0 = v_0 q$ korrespondiert mit der Schallgeschwindigkeit v_0 von Schallwellen, die sich mit einer sehr geringen Frequenz ausbreitet. Idealerweise ist v_0 die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Ultraschallwellen.

¹⁵Es gilt die in der Moden-Kopplungstheorie übliche Konvention: $LT[F(z)] = i \int_0^\infty \exp(izt) F(t) dt$ [31, 87].

¹⁶Erweiterungen des Modells durch eine Kohlruschfunktion (gestreckte Exponentialfunktion) oder einen Cole-Davidson-Ansatz [49] führen zu instabilen Kurvenanpassungen und wurden nicht eingesetzt.

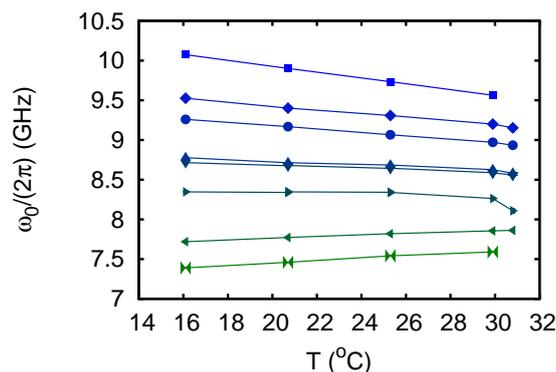


Abbildung 7.12: Isotherme Brillouinfrequenzen $\omega_0/(2\pi)$ in Abhängigkeit von der Temperatur für folgende Massenfraktionen: 50 % (Quadrat), 42 % (Raute), 35 % (Kreis), 30 % (nach oben geöffnetes Dreieck), 25 % (nach unten geöffnetes Dreieck), 20 % (nach rechts geöffnetes Dreieck), 10 % (nach links geöffnetes Dreieck) und Wasser (Ventil).

Die Anpassung des vollständigen Relaxationsmodells allen fünf Modellparametern ist nur für Konzentrationen oberhalb von 20 % möglich. Unterhalb dieser Konzentration lassen sich keine Informationen über das Relaxationsverhalten gewinnen. In diesen Fällen vereinfacht sich das Modell zu einem gedämpften harmonischen Oszillator mit drei Modellparametern. Aus der Anpassung des Modells (Gl. 7.30) an die experimentellen Spektren ergeben sich exakt dieselben Kurven wie in der Abbildung 7.1 gezeigt. Das Lorentzmodell (Gl. 7.7), das Mountainmodell (Gl. 7.25, Gl. 7.26) und das Relaxationsmodell (Gl. 7.30) sind bezüglich der Wiedergabe der Spektren identisch.

In der Abbildung 7.12 sind die isothermen Brillouinfrequenzen $\omega_0/(2\pi)$ in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Für reines Wasser und Lösungen Polymerkonzentrationen unterhalb von 20 % ist die isotherme $\omega_0/(2\pi)$ und die Brillouinfrequenz $\omega_B/(2\pi)$ Brillouinverschiebung aufgrund des vernachlässigten Relaxationsmoduls nahezu identisch.¹⁷ Für höhere Polymerkonzentrationen ergeben sich jedoch Unterschiede zwischen der nieder- und hochfrequenten Brillouinverschiebung von bis zu 1.5 GHz. Die isotherme Brillouinfrequenz folgt im Einphasengebiet weitestgehend einem linearen regulärem Verlauf. Unmittelbar unterhalb der Phasenübergangstemperatur fallen die isothermen Brillouinfrequenz leicht ab. Diese Anomalie tritt bei der Polymerkonzentration 20 % am deutlichsten hervor.

Diese Anomalie lässt sich möglicherweise mit der Modenkopplungstheorie für dynamische kritische Phänomene erklären [103]. Nach dieser Theorie koppeln Schallwellen an die Fluktuationen des Ordnungsparameters, wodurch die isothermen Schallgeschwindigkeit v_0 abnimmt [103]. Handelt es sich um einen Flüssigkeit-Gasübergang, so folgt die isotherme Schallgeschwindigkeit einem Potenzgesetz

$$v_0^2 \propto |T - T_C|^\alpha \quad (7.33)$$

[43, 123, 144]. Der kritische Exponent für die spezifische Wärme α ist sehr klein¹⁸.

¹⁷Vergleiche hierzu die Ergebnisse im Rahmen des Lorentzmodells (Abbildung 7.2) und des Mountainmodells (Abbildung 7.9a).

¹⁸In der Molekularfeld-Näherung ist dieser exakt Null. Für das Ising-Modell ergibt sich $\alpha = 0.11$

Hierdurch können die geringen Abweichungen der isothermen Brillouinfrequenz qualitativ erklärt werden.

Unabhängig von der vorausgehenden Überlegung könnten die Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der isothermen Brillouinverschiebung auch mit Bezug auf den Zwanzig-Mori Projektionsformalismus erklärt werden. Hiernach ist die isotherme Modul einer einfachen Flüssigkeit umgekehrt proportional zum statischen Strukturfaktor $S(q)$

$$\omega_0^2 = \frac{k_B T q^2}{m S(q)}, \quad (7.34)$$

wobei m die Masse der Atome ist [179]. Für kleiner Wellenvektoren q divergiert der statische Strukturfaktor nach dem Potenzgesetz (Gl. 3.10) bei der Annäherung an den kritischen Punkt. Hieraus ergibt sich unmittelbar, dass die isotherme Brillouinfrequenz verschwinden muss.¹⁹ Die tatsächlich beobachtete Anomalie tritt jedoch wesentlich schwächer auf als aufgrund der eben vorgestellten Überlegungen zu erwarten ist. Der Grund hierfür liegt darin, dass die isotherme Schallgeschwindigkeit v_0 , die über $v_0 = \omega_0 q$ mit der isothermen Brillouinfrequenz verbunden ist, nicht identisch mit der Ultraschallgeschwindigkeit v_{ultra} ist. Vergleichende Untersuchungen zur Ultraschallausbreitung [66, 82, 176] und Hyperschallwellen mithilfe der Brillouin-Spektroskopie [33, 43] von Xenon in der Nähe des kritische Punktes zeigen, dass die Ultraschallgeschwindigkeit zum einen kleiner und zum zweiten sensibler auf die kritischen Fluktuationen des Ordnungsparameters ist als die isotherme Schallgeschwindigkeit. Die isotherme Schallgeschwindigkeit zeigt eine deutlich geringere Abnahme als die Ultraschallgeschwindigkeit bei der Annäherung an den kritischen Punkt. Dennoch verschwindet die Ultraschallgeschwindigkeit nicht vollständig am kritischen Punkt sondern erreicht einen finiten Wert. Der Vergleich von Ultraschalldaten zeigt, dass die Schallgeschwindigkeit um so sensibler ist, je kleiner die Anregungsfrequenz ist [82, 151, 176]. Desweiteren zeigen theoretische Untersuchungen, dass die kritischen Fluktuationen die Ausbreitung und die Dämpfung von Schallwellen mit zunehmender Anzahl von Komponenten in einer Mischung weniger beeinflussen [144].

Da die Ankopplung von Schallwellen an die thermische Fluktuation des Ordnungsparameters mit zunehmender Frequenz abnimmt, wird im folgenden davon ausgegangen, dass das kritische Verhalten des statischen Strukturfaktors nur partiell mit der Brillouin-Spektroskopie erfasst werden kann.²⁰ Bei der 20%igen Lösung unterscheiden sich die Brillouinlinien nicht wesentlich denjenigen des reinen Wassers (Abbildung 7.1). Die Brillouinspektren sind also noch weitgehend durch den "Wasserhintergrund" bestimmt. Es erscheint daher naheliegend den statischen Struktur-

und für den SAW $\alpha = 0.24$ [38].

¹⁹Die Abnahme der isothermen Schallgeschwindigkeit folgt auch aus Computersimulationen [180].

²⁰Die kritische Entmischung eines Nitroethan-Isoktan-Gemisches zeigt keinen Anomalie in der Brillouinverschiebung jedoch eine Verengung der Brillouinlinie [84]. Bei einem Gemisch aus Nitrobenzol und n-Hexan zeigt nimmt die Brillouinfrequenz bei der Annäherung an den kritischen Punkt leicht zu und fällt anschließend wieder ab [40].

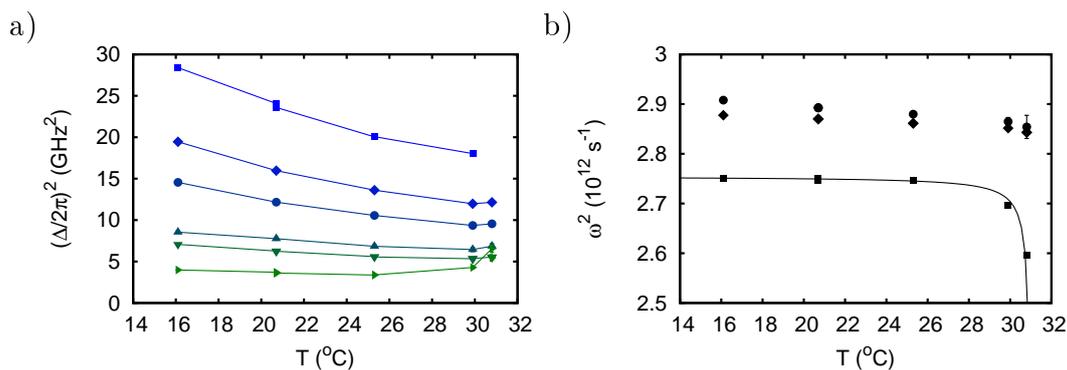


Abbildung 7.13: a) Quadrat des Relaxationsmoduls $\Delta^2/(2\pi)^2$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die folgenden Massenfraktionen: 50 % (Quadrat), 42 % (Raute), 35 % (Kreis), 30 % (nach oben geöffnetes Dreieck), 25 % (nach unten geöffnetes Dreieck), 20 % (nach rechts geöffnetes Dreieck). b) Quadrate der isothermen $\omega_0^2/(2\pi)^2$ (Quadrate), der adiabatischen $\omega_\infty^2/(2\pi)^2$ (Rauten) und der Brillouinverschiebung $\omega_B^2/(2\pi)^2$ (Kreise). Die durchgezogene Kurve stellt eine Anpassung an (Gl. 7.36) dar.

faktor in einen kritischen S_{krit} und einen nichtkritischen S_{nkrit} Anteil aufzuspalten:

$$S(q) = S_{krit} \left| \frac{T - T_C}{T_C} \right|^{-\gamma} + S_{nkrit}. \quad (7.35)$$

Unter Beachtung der Ergebnisse aus Kapitel 3 ist es gerechtfertigt den Molekularfeld Wert für den kritischen Exponenten $\gamma = 1$ zu verwenden. Aus diesem Ansatz (Gl. 7.35) und (Gl. 7.34) ergibt sich schließlich das Quadrat der isothermen Brillouinfrequenz

$$\omega_0^2 = \frac{\omega_{nkrit}^2}{1 + b|T - T_C|^{-1}}. \quad (7.36)$$

Ein anderer Ausdruck, der die Temperatur- und Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von Schallgeschwindigkeit, insbesondere der Ultraschallwellen, beschreibt ist durch

$$v^{-2}(0) - v^{-2}(\omega) \propto |T - T_c|^{-\alpha} g(\omega/\omega_s) \quad (7.37)$$

gegeben [122, 123]. Hierin ist ω_s die charakteristische Frequenz der Fluktuation des Ordnungsparameters und $g(\omega/\omega_s)$ eine universelle Skalierungsfunktion. Dieser Ansatz wird hier jedoch nicht weiter verfolgt.

Die Abbildung 7.13a zeigt das ‘Relaxationsmodul’ $\Delta^2/(2\pi)^2$ für Lösungen mit Polymerkonzentrationen oberhalb von 20% in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Relaxationsmodul nimmt für alle Proben mit Ausnahme der Probe mit 20% linear mit ansteigender Temperatur ab. Bei der letzteren ist das Relaxationsmodul unterhalb von etwa 25 $^\circ\text{C}$ weitgehend konstant und steigt anschließend leicht an.

Ein Vergleich zwischen dem isothermen $\omega_0^2/(2\pi)^2$, dem adiabatischen $\omega_\infty^2/(2\pi)^2$ nach (Gl.7.32) und dem ‘Brillouin-Modul’ $\omega_B^2/(2\pi)^2$ aus der Anpassung der Lorentzprofile (Gl. 7.7) ist für die 20%ige Probe in der Abbildung 7.13b dargestellt. Es zeigt sich, dass das adiabatische Modul nur geringfügig oberhalb des Brillouin-Moduls liegt, und das beide linear mit der Temperatur abnehmen ohne erkennbare

Anomalien aufzuweisen. Hingegen fällt das isotherme Modul unmittelbar unterhalb der Phasenseparation ab. Aus der Anpassung von (Gl. 7.36) ergibt sich eine kritische Temperatur von $T_c = 31.06 \pm 0.22$ °C.

Die Abbildung 7.14 zeigt die Relaxationszeiten τ für Polymerkonzentrationen oberhalb von 20 %. Bei hohen Polymerkonzentrationen nimmt die Relaxationszeit linear mit der Temperatur zu, ohne dabei eine Anomalie aufzuweisen. Dieses Verhalten widerspricht einem aktivierten Prozess.²¹ Die PNIPAM-Wasserlösung mit einer Massenfraktion von 25 % zeigt eine verstärkte Zunahme der Relaxationszeit bei einer Annäherung an die Phasenübergangstemperatur. Diese Anomalie tritt jedoch bei der Probe mit einer Massenfraktion von 20 % deutlicher hervor. Die Relaxationszeit unterliegt für diese Probe einer schwachen Kritikalität, die durch ein Potenzgesetz

$$\tau \propto |T - T_C|^{-\nu_\tau} \quad (7.38)$$

beschrieben wird. Aus der Anpassung ergibt sich ein kritischer Exponent von $\nu_\tau = 0.15 \pm 0.03$ und eine kritische Temperatur von $T_C = 30.9 \pm 0.2$ °C. Der kritischen Exponent ν_τ für die Relaxationszeit ist wesentlich kleiner als entsprechende Exponenten, die bei einem typischen Glasübergang beobachtet werden. So ergibt sich für Propylenkarbonat ein kritischer Exponent von 2.74 [57], für Ethanol und Methanol einer von 2.27 bzw. 2.23 [219], für α -Picoline von 2.31 [3], für Toluol von 2.268 [222] und für natriumoxidhaltige Boroxid Gläser ein Exponent zwischen 2.48 und 2.54 [109]. Die genannten Exponenten werden durch den für den Modenkopplungstheorie den Glasübergangs erklärt [86, 87]. Der hier auftretende kritischen Exponent liegt jedoch in der Größenordnung von Exponenten, die bei Phasenübergängen auftreten. So zeigt Xenon an seinem kritischen Punkt eine Relaxation der Volumenviskosität. Die hierfür charakteristische Relaxationszeit unterliegt einem Potenzgesetz wie (Gl. 7.38) mit einem Exponenten von 0.2 [33]. Desweiteren nimmt die Relaxationszeit systematisch mit steigendem Polymeranteil ab. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die Relaxationszeit nicht durch einen Packungsdichte-Effekt bestimmt ist, und daher die Zunahme der Relaxationszeit nicht mit einem Übergang von einem ergodischen in einen nichtergodischen Zustand, wie er bei einem Glasübergang auftritt, verbunden ist.

Ungeachtet der vorherigen Bemerkung kann dennoch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit auch durch eine modifizierte Vogel-Fulcher Gleichung

$$\tau \propto \exp(T_A/(T_C - T)) \quad (7.39)$$

formal wiedergegeben werden.²² Aus der Anpassung dieser an die Daten aus Abbildung 7.14 ergibt sich eine kritische Temperatur von $T_C = 32.6 \pm 0.7$ °C und eine formale Anregungstemperatur von $T_A = 1.4 \pm 0.6$ K.

²¹Bei einem aktivierten Prozess muss die Relaxationszeit nach $\tau \propto \exp(E_A/(k_B T))$ mit der zunehmender Temperatur abnehmen.

²²Die Standardform des Vogel-Fulcher Gesetzes zur Beschreibung der α -Relaxation lautet: $\tau \propto \exp(T_A/(T - T_C))$ [87, 139].

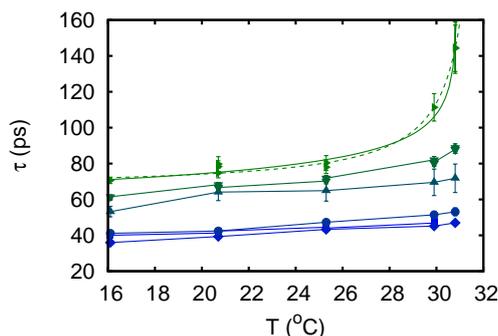


Abbildung 7.14: Relaxationszeit τ in Abhängigkeit von der Temperatur für folgende Massenfraktionen: 50% (Quadrat), 42% (Raute), 35% (Kreis), 30% (nach oben geöffnetes Dreieck), 25% (nach unten geöffnetes Dreieck), 20% (nach rechts geöffnetes Dreieck). An die Relaxationszeit für die 20%ige Lösung ist ein Potenzgesetz (Gl. 7.38) (durchgezogene Kurve) und eine modifizierte Vogel-Fulcher Gleichung (Gl. 7.39) (gestrichene Kurve) angepasst.

Es sollen nun die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit für die 20%ige Probe diskutiert werden. Zunächst wird angenommen, dass die Relaxation des longitudinalen elastischen Moduls $m(t)$ (Gl. 7.31) über $1/\tau = D_T q^2$ mit der thermischen Diffusivität (Gl. 7.28) zusammenhängt. Aus der Temperaturabhängigkeit von D_T ergibt sich, dass ν_τ mit dem kritischen Exponenten der Wärmekapazität α identisch ist. Der experimentelle Wert $\alpha = 0.2$ ist nicht mit der Molekularfeld-Näherung sondern mit dem SAW-Modell verträglich. Desweiteren lässt sich mithilfe des Wellenvektor $q = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ die thermische Diffusivität zu $D_T \approx 0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ abschätzen. Dieser Wert ist wesentlich größer als erwartet.²³

Eine andere qualitative Erklärung für die Divergenz der Relaxationszeit basiert auf der Theorie des Critical-Slowing-Down [103, 137]. Demnach relaxieren Fluktuationen des Ordnungsparameters Ψ durch nichtpropagierenden Moden mit der Relaxationsrate

$$\frac{1}{\tau_\Psi} = \frac{\lambda_\Psi q^2}{\chi_\Psi} = D_\Psi q^2. \quad (7.40)$$

Unter der konventionellen Annahme (van Hove) ist der Transportkoeffizient λ_Ψ in der Nähe des kritischen Punktes endlich. Die Kritikalität wird in diesem Rahmen durch die Divergenz der Suszeptibilität $\chi_\Psi \propto |T - T_C|^{-\gamma+\eta}$ bestimmt. Hieraus ergibt sich ein kritischer Exponent von $\nu_\tau \approx 1$. Dieser ist jedoch größer als der beobachtete Exponent ν_τ . Eine erweiterte Modenkopplungsbetrachtung zeigt, dass der Transportkoeffizient im wesentlichen wie die Korrelationslänge skaliert [103]:

$$\lambda_\Psi \approx \frac{\xi^{1-\eta}}{\bar{\eta}}. \quad (7.41)$$

Die Divergenz der Viskosität $\bar{\eta}$ ist relativ schwach und kann in der Regel vernachlässigt werden. Insgesamt ergibt sich ein kritischer Exponenten von $\nu_\tau \approx 0.5$ und ist damit größer als der experimentell bestimmte. Desweiteren ist die bereits berechnete Diffusionskonstante $0.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ wesentlich größer als die tatsächliche Diffusionskonstante. Diese nimmt für PNIPAM bei $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und fällt in der Nähe des kritischen

²³Die thermische Diffusivität liegt bei etwa $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ [37, 150].

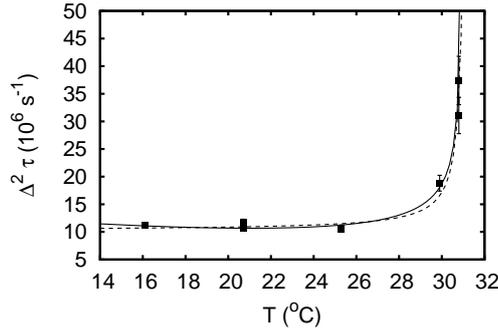


Abbildung 7.15: Beitrag des niederfrequenten Limes der frequenzabhängigen Komponente der ‘Volumenviskosität’ $\Delta^2\tau$ für die Probe mit einer Polymerkonzentration von 20% in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelte Kurve stellt eine Anpassung einer modifizierten Vogel-Fulcher Gleichung (Gl. 7.43) und die durchgezogene Kurve eine Anpassung eines Potenzgesetzes (Gl. 7.44).

Punktes auf 10^{-8} cm/s ab [7, 204, 205, 208].²⁴ Die Relaxationszeit für Konzentrationsfluktuationen liegt bei vergleichbaren Wellenvektoren in der Größenordnung von einigen Millisekunden und werden mithilfe der Dynamischen Lichtstreuung nachgewiesen [107, 119, 140, 235]. Desweiteren berücksichtigt das hier vorgestellte ‘H-Modell’ nur isobare Vorgänge, adiabatische Einflüsse, die bei propagierenden Schallwellen auftreten, werden hingegen vernachlässigt [103].

Die Abbildung 7.15 zeigt den Beitrag des niederfrequenten Grenzwertes der relaxierenden Komponente der Volumenviskosität

$$\Delta\tilde{\eta}_V := \frac{\Delta\eta_V q^2}{\rho} = \Delta^2\tau \quad (7.42)$$

für eine 20 %ige PNIPAM-Wasserlösung. Das kritische Verhalten von $\Delta\tilde{\eta}_V$ lässt sich sowohl durch eine modifizierte Vogel-Fulcher Gleichung

$$\Delta\tilde{\eta}_V = A_{VF} \exp\left(\frac{T_A}{T_C - T}\right) \quad (7.43)$$

als auch durch eine Überlagerung eines Potenzgesetzes mit einem regulären Hintergrund

$$\Delta\tilde{\eta}_V = A|T - T_C|^{-\gamma_n} + B_{reg} \quad (7.44)$$

beschreiben.²⁵ Aus der Anpassung von (Gl. 7.43) ergibt sich eine formale Anregungstemperatur von $T_A = 0.7K$ und eine kritische Temperatur von $T_C = 31.4 \pm 0.4$ °C. Die Anregungsenergie ist wesentlich kleiner als bei einem echten Glasbildner. Je nachdem, ob es sich um einen fragilen oder um einen starken Glasbildner handelt, liegt das Verhältnis T_A/T_C zwischen 5 bis 100 [8]. Die Anwendung der modifizierten VF-Gleichung auf die Phasenseparation liefert jedoch ein Verhältnis von $T_A/T_c \approx 4.6 \cdot 10^{-3}$. Daher wird der Phasenübergang nicht von einem Glasübergang

²⁴Die Diffusionskonstante für kleine Moleküle liegt in der Größenordnung von 10^{-5} cm²/s, diejenige für Makromoleküle liegt in der Größenordnung von 10^{-7} cm²/s [150].

²⁵Generell lassen sich Transportgrößen in der Nähe eines Phasenübergangs in einen kritischen und einen unkritischen Anteil zerlegen [119, 184].

begleitet. Aus der Anpassung des Potenzgesetzes (Gl. 7.44) folgt eine kritische Temperatur von $T_C = 31.5 \pm 0.7$ °C und ein kritischer Exponenten von $\gamma_\eta = 1.4 \pm 0.6$. Bei dieser Auswertung wurde der reguläre Beitrag $B_{reg} = A_{VF}$ aus der Anpassung von (Gl. 7.43) übernommen. Der experimentelle Wert für den Exponenten γ_η lässt sich durch Skalenansätze nach [108] erklären. Nach dieser ist der Exponente für den niederfrequenten Limes der Volumenviskosität durch $\gamma_\eta = \gamma - \nu + 3/2\alpha$ gegeben, woraus sich in Zusammenhang mit der Molekularfeld-Näherung $\gamma_\eta = 3/2$ ergibt.

Die Anomalien in der Relaxationszeit τ , des Relaxationsmoduls Δ^2 und der niederfrequenten Viskosität $\Delta^2\tau$ sollen nun mithilfe der Moden-Moden-Kopplungstheorie [110–113, 176] diskutiert werden.²⁶ Nach dieser Theorie relaxieren die Fluktuationen der Entropie mit der Rate²⁷

$$\Gamma_{\vec{q}} = \frac{k_B T}{\bar{\eta}} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \left[\left(\frac{q}{k} \right)^2 - \left(\frac{\vec{q} \cdot \vec{k}}{k^2} \right)^2 \right] \frac{\chi_{\vec{q}-\vec{k}}}{\chi_{\vec{q}}} = \frac{k_B T}{6\pi\bar{\eta}\xi^3} K(\xi q). \quad (7.45)$$

Hierin ist $\bar{\eta}$ die Scherviskosität, $\chi_{\vec{q}}$ der Ornstein-Zernike Funktion, ξ Ornstein-Zernike Korrelationslänge und $K(x)$ die Kawasaki-Funktion:

$$K(x) = \frac{3}{4} [1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \tan^{-1}(x)] \stackrel{x \ll 1}{\approx} x^2 + \dots \quad (7.46)$$

Für kleine Wellenvektoren q lässt sich die Relaxationsrate $\Gamma_{\vec{q}}$ mit der thermischen Diffusion $D_T q^2$ identifizieren [44, 110]:

$$\Gamma_{\vec{q}} \approx \frac{k_B T}{6\pi\bar{\eta}\xi} q^2 = \frac{\Lambda_Q}{\rho C_P} q^2. \quad (7.47)$$

In Zusammenhang mit (Gl. 7.45) ergibt sich die charakteristische Relaxationszeit

$$\tau = \frac{\rho C_P \xi^2}{2\Lambda_Q} = \frac{\xi^2}{2D_T}, \quad (7.48)$$

welche mit der Relaxation von Entropie- bzw. Konzentrationsfluktuationen auf Längenskala der Korrelationslänge ξ , der isobaren spezifischen Wärmekapazität C_P , der Wärmeleitfähigkeit Λ_Q und der Dichte ρ abhängt [83, 111, 176, 199]. Für Temperaturen weit unterhalb der Phasenseparation beträgt die Korrelationslänge nur einige Nanometer²⁸. Wird eine thermische Diffusivität von etwa 10^{-3} cm²/s [37, 149] angenommen, so ergibt sich eine Relaxationszeit von einigen Zehn Pikosekunden, die mit den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 7.14 übereinstimmen. Da die isobare Wärmekapazität wie $|T - T_C|^{-\gamma}$ divergiert [108], ergibt sich aus diesem Ansatz eine

²⁶Alternative Ansätze basieren auf der Annahme einer dynamischen spezifischen Wärme als Moden-Kopplungstheorie [144, 145] oder als Renormalisierungsgruppen-Theorie [23, 24, 65, 66]. Ein weiterer Ansatz für die Volumenviskosität basiert auf der Renormalisierungsgruppen-Theorie [122, 123]. Diese Ausdrücke lassen sich jedoch nicht unmittelbar mit den vorliegenden Parametern vergleichen. Eine Zusammenfassung dieser Ansätze findet sich in [203].

²⁷Beim Flüssigkeit-Gas Übergang dominieren die Fluktuationen der Entropie die Dynamik. In kritischen binären Mischungen ist die Dynamik hingegen von den Konzentrationsfluktuationen und damit durch den Ordnungsparameter bestimmt [111, 199].

²⁸Vergleiche Kapitel 3 und [188].

wesentlich stärkere Kritikalität für die Relaxationszeit $|T - T_C|^{-2\nu-\gamma}$ als empirisch vorliegt.

Die frequenzabhängige longitudinale Viskosität $\theta(\omega)$ hängt von den Fluktuationen des Stresstensors $\delta J^{xx}(t)$ ab [112]:

$$\theta(\omega) = \frac{1}{k_B T V} \int_0^\infty dt \exp(-i\omega t) \langle \delta J^{xx}(t) \delta J^{xx}(0) \rangle \quad (7.49)$$

Nach der Skalierungs-Hypothese [108] hängen alle Fluktuationen in der Nähe des kritischen Punktes von der Fluktuation der Entropie und der Konzentration ab. Hieraus ergibt sich schließlich der kritische Beitrag zur longitudinalen Viskosität [9, 111, 176]:

$$\theta_C(\omega) = \frac{k_B T^3}{\pi^2 C_V^3} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \xi^{-1} \left(\frac{\partial \xi^{-1}}{\partial T} \right)_S^2 \frac{\tau}{2} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{(1+x^2)^2} \frac{1}{K(x) - i\omega\tau/2}. \quad (7.50)$$

Für niedrige Frequenzen verschwindet der Imaginärteil von $\theta_C(0)$, und (Gl. 7.50) lässt sich mit (Gl. 7.42) vergleichen. Hieraus ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des kritischen Beitrags zum Relaxationsmodul ²⁹

$$\Delta_C^2 \propto \frac{1}{\xi C_V^3} \left(\frac{\partial \xi^{-1}}{\partial T} \right)_S^2 \propto |T - T_C|^{3\nu-2+3\alpha}. \quad (7.51)$$

Sowohl nach der Molekularfeld-Näherung ($\Delta_C^2 \propto |T - T_C|^{-0.5}$) als auch nach dem Ising-Modell ($\Delta_C^2 \propto |T - T_C|^{-0.22}$) divergiert das Relaxationsmodul in der Nähe des kritischen Punktes. Die experimentellen Daten zeigen tatsächlich einen deutlichen Anstieg von Δ^2 zwischen 25 und 31 °C für die 20%ige Probe (Abbildung 7.13a). Bei den Proben mit höheren Polymerkonzentrationen ist lediglich eine leichte positive Abweichung bezüglich eines linearen Trends in der Temperaturabhängigkeit festzustellen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese Abweichung ebenfalls durch die schwache Kritikalität von Δ^2 bestimmt ist.

Für den kritische Beitrag der longitudinalen Viskosität bei niedrigen Frequenzen $\Delta_C \tau$ ergibt sich ein wesentlich größere kritischen Exponent ($\gamma_\nu \approx 2.5$) als empirisch vorliegt. ³⁰

Die Diskrepanz zwischen den durch die Moden-Moden-Kopplungstheorie vorhergesagten kritischen Exponenten ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass diese nicht für hohe Frequenzen anwendbar ist. Tatsächlich ergeben sich Abweichungen von Theorie für Frequenzen von einigen Mega-Hertz für die Schallausbreitung in einer Triethylamin-Wasser-Mischung. Statt der von der Theorie vorhergesagten Divergenz der Schalldämpfung nimmt für dieses System die Schalldämpfung in der Nähe des kritischen Punktes ab [92].

²⁹Hierzu wird angenommen, dass $(\partial \xi^{-1} / \partial T)_S \propto |T - T_C|^{\nu-1}$ auch für isentrope Zustandsänderungen gilt und $(\partial P / \partial T)_V$ unkritisch ist.

³⁰Derselbe Exponent ergibt sich auch für die Volumenviskosität einer zweikomponentigen van der Waals Mischung ($\eta_V = |T - T_c|^{-5/2}$). Für den Fall, dass sie Diffusionskonstante lokal ist, divergiert die Scherviskosität mit dem Exponenten -1 , anderenfalls mit dem Exponenten $-1/2$ [54].

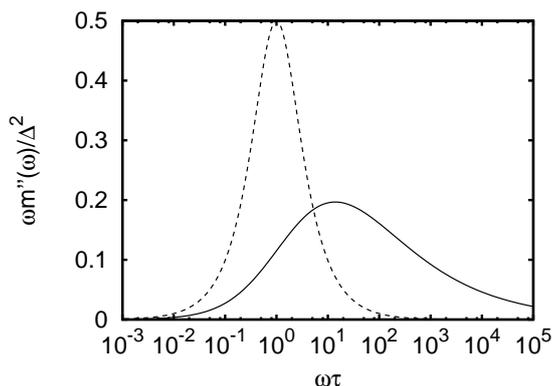


Abbildung 7.16: Reduzierter Imaginärteil des Relaxationsmoduls $\omega m''(\omega)/\Delta^2$ für die Kawasaki-Relaxation (durchgezogene Kurve) (Gl. 7.52) und die Debye-Relaxation (gestrichelte Kurve) (Gl. 7.31) in Abhängigkeit von der reduzierten Frequenz $\omega\tau$.

Aus dem Ausdruck für die longitudinalen Viskosität (Gl. 7.50) lässt sich ein alternativer Ansatz für die Debye-Relaxation (Gl. 7.31) für die Gedächtnisfunktion motivieren:

$$m_{Kawasaki}(\omega) = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{(1+x^2)^2} \frac{i\Delta^2 \frac{1}{2}\tau/K(x)}{1 - i\omega \frac{1}{2}\tau/K(x)}. \quad (7.52)$$

Die Kawasaki-Relaxation (Gl. 7.52) ist formal identisch mit einer Überlagerung von Debye-Relaxationen, deren Relaxationszeiten von den Streuvektoren q und der Ornstein-Zernike-Korrelationslänge ξ abhängt. Die Abbildung 7.16 zeigt die reduzierten Imaginärteile der Relaxationsmodule $\omega m''(\omega)/\Delta^2$ jeweils für die Kawasaki-Relaxation und die Debye-Relaxation. Die Kawasaki-Relaxation ist im Gegensatz zur Debye-Relaxation asymmetrisch zu hohen Frequenzen verschoben und deutlich breiter. Desweiteren erreicht die Kawasaki-Relaxation bei etwa $\omega\tau_K \approx 10$ ihr Maximum, die Debye-Relaxation jedoch erreicht ihres bei $\omega\tau_D \approx 1$. Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass die Relaxationszeiten, mittels des Debye-Ansatzes (Gl. 7.31) bestimmt werden, um etwa eine Größenordnung zu klein sind. Hieraus ergibt sich, dass die physikalischen mittleren Relaxationszeiten je nach Konzentration und Temperatur zwischen 0.4 und 1.4 ns liegen müssen. Diese Relaxationszeiten sind nur geringfügig größer als die Relaxationszeiten der Rotationsbewegung der Amid-Seitengruppen des PNIPAM-Moleküls, welche mit der Dielektrischen Relaxation nachgewiesen wurden [177]. Demnach ist anzunehmen, dass die beobachtete Relaxation mit der Bewegung von Kettensegmenten bzw. ihren Seitenketten zusammenhängt. Im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit unterliegt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten aus den Dielektrischen Relaxationsmessungen einem aktivierten Arrhenius-Verhalten [157, 177]. Die Relaxation kann daher nicht vollständig durch die Segmentbewegung der PNIPAM-Ketten bestimmt sein. Es ist daher wahrscheinlicher, dass die Relaxation mit der Fluktuation der Polymerkonzentration in der Größenordnung der Korrelationslänge zusammenhängt. Die Diffusionskonstante lässt sich mittels $D = \xi^2/2\tau \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ abschätzen.³¹ Dieser Wert für die Diffusionskonstante ist mit der Diffusionskonstante für kleine Mo-

³¹Die Korrelationslänge liegt typischerweise in der Größenordnung von einigen Nanometern. Vergleiche hierzu Kapitel 3 und [188].

leküle verträglich [150]. Dieser Ergebnis legt nahe, dass die Relaxation vor allem durch die diffusive Bewegung von Wassermolekülen innerhalb eines als quasistatischen Polymernetzwerkes ansehen werden muss. Innerhalb der Polymerlösung bilden sich aufgrund der thermischen Fluktuation der Polymerkonzentration Poren bzw. Mikrokanälen, welche mit Wasser gefüllt sind [214]. Die effektive Porengröße ist durch die Korrelationslänge ξ bestimmt [210]. Die freien ungebundenen Wassermoleküle können innerhalb der Poren frei diffundieren. Die Bewegungsfreiheit der gebundenen und assoziierten ³² Wassermoleküle ist jedoch wesentlich eingeschränkt. Hierdurch ergibt sich eine elastische und eine friktionelle Kopplung zwischen der Bewegung der Polymers und des Wassers, wie weiter unten eingehender dargestellt wird. Der Anteil der freien Wassermoleküle innerhalb der Poren ist näherungsweise proportional zum Volumen ξ^3 und der Anteil der gebundenen bzw. assoziierten Wassermoleküle ist näherungsweise proportional zur Grenzfläche ξ^2 der Poren. Die diffusive Bewegung der Wassermoleküle wird über die "Grenzschicht" aus gebundenen und assoziierten Wassermolekülen auf die Polymerkette übertragen. Hierdurch wird die schnelle Diffusion der Wassermoleküle der Polymerkette "aufgezwungen" bzw. die Polymerkette wird durch die Wassermoleküle "mitgenommen". Die mechanische Relaxationsrate des Polymernetzwerkes daher im wesentlichen durch das Oberflächen/Volumenverhältnis der Poren bestimmt, woraus eine divergierendes Verhalten der Relaxationszeit in der Nähe des Phasenübergangs folgt $\tau \propto \xi \propto |T - T_C|^{-\nu}$. Mithilfe des hier entwickelten Modells kann der experimentelle Wert für den kritischen Exponenten ($\nu_\tau = 0.15$) besser wiedergegeben werden als mit den klassischen Critical-Slowing-Down-Modellen. Dennoch ist der kritische Exponent kleiner als von der Molekularfeld-Näherung oder dem Ising-Modell vorhergesagt wird. Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich auch aus der Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten zwischen Wasser und einem PNIPAM-Gel [210]. In diesem Fall finden die Autoren einen kritischen Exponenten von ($\nu = 1/4$), welcher geringfügig größer ist als derjenige der in dieser Arbeit gefunden wurde. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass beide Beobachtungen durch denselben Mechanismus bestimmt sind. Insbesondere lässt sich aus dieser Betrachtung folgern, dass die Diffusion der Wassermoleküle bei Temperaturen weit unterhalb des Phasenübergangs stark an die Polymerketten ankoppelt. Nähert sich die Temperatur dem Phasenübergang, so entstehen aufgrund der thermischen Fluktuation der Polymerkonzentration spontan größere Poren, deren Größe am Phasenübergang divergiert. Hierdurch werden die Bewegungen des Wassers von der Bewegung des Polymernetzwerkes entkoppelt. Diese Entkopplung tritt simultan zum Verschwinden des osmotischen Moduls auf, der zu einem Kollaps der Polymernetzwerkes führt. Bei PNIPAM-Lösungen mit einem höheren Polymeranteil treten Polymerketten zunehmend direkt miteinander in Wechselwirkung. Hierdurch nimmt der direkte Einfluss der Wassermoleküle auf die Dynamik ab. Die Relaxation der longitudinalen Stresses wird mit zunehmender Polymerkonzentration durch die Bewegungen der benachbarten Polymerketten bestimmt. Die Polymerlösung verhält sich bezüglich seines Relaxationsverhaltens ähnlich einer Polymerschmelze. Deshalb nimmt die Relaxationszeit und deren kriti-

³²Es werden drei verschiedenen Arten von Wasser in Hydrogelen unterschieden: Gebundenes Wasser, welches direkt mit der Polymerkette hydriert ist, assoziiertes Wasser in der unmittelbaren Umgebung der Polymerkette, dessen Eigenschaft durch das Polymer beeinflusst wird und freies Wasser, welches nahezu dieselben Eigenschaften besitzt wie reines Wasser [105, 106].

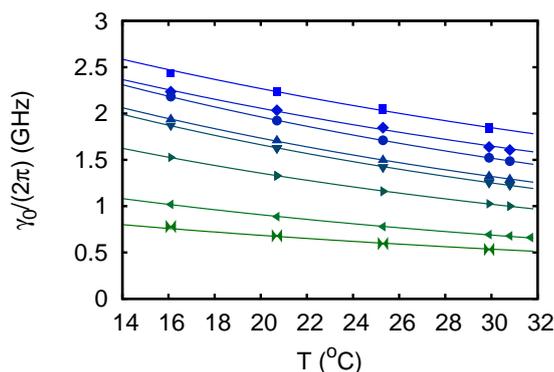


Abbildung 7.17: Nichtrelaxierender Beitrag zur Schalldämpfung in Abhängigkeit von der Temperatur für folgende Massenfraktionen: 50% (Quadrat), 42% (Raute), 35% (Kreis), 30% (nach oben geöffnetes Dreieck), 25% (nach unten geöffnetes Dreieck), 20% (nach rechts geöffnetes Dreieck), 10% (nach links geöffnetes Dreieck) und Wasser (Ventil).

ches Verhalten mit steigender Polymerkonzentration, wie die Abbildung 7.14 zeigt, ab.

Ein anderer Mechanismus könnte darin bestehen, dass assoziierte Wassermoleküle sich periodisch entlang der Polymerkette anordnen. Hierdurch entsteht eine eisartige Struktur. Die Mobilität der assoziierten Wassermoleküle nimmt an der Phasenübergangstemperatur nahezu sprunghaft ab [105].

Die nichtrelaxierende Schalldämpfung γ_0 in Abhängigkeit von der Temperatur ist in der Abbildung 7.17 dargestellt. Diese stellt den Hauptbeitrag zur Dämpfung von Schallwellen dar und korrespondiert mit der Brillouinlinienbreite ($\gamma_0 \approx 2\gamma_B$) (Abbildung 7.6) und der longitudinalen kinematischen Viskosität ($\gamma_0 \approx D_V q^2$) (Abbildung 7.9)b. Ähnlich wie diese nimmt die nichtrelaxierende Schalldämpfung etwa linear mit zunehmender Temperatur ab. Es ist anzunehmen, dass ein aktivierter Prozess in der Schalldämpfung eine Rolle spielt. Die durchgezogenen Kurven in der Abbildung 7.17 stellen Anpassung eines Arrheniusverhaltens analog zu (Gl. 7.22) dar.

Die Abbildung 7.18a zeigt die Aktivierungsenergie E_A für die nichtrelaxierende Schalldämpfung in Abhängigkeit von der Massenfraktion Φ . Die Aktivierungsenergie von Wasser ist mit 188 meV etwa gleich hoch wie die Aktivierungsenergie für die Rotationsrelaxation von reinem Wasser 197 meV [177]. Die Aktivierungsenergie nimmt zunächst mit zunehmender Massenfraktion zu. Diese Tendenz lässt sich auch in Dielektrischen Relaxationsmessungen an PNIPAM nachweisen. Dort lassen werden Aktivierungsenergien von etwa 260 meV nachgewiesen. Dieser Effekt wird auf die zusätzliche Aktivierungsenergie, die aufgebracht werden muss, um Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und den NIPAM-Einheiten aufzubrechen [177]. Oberhalb einer Massenfraktion von 20% PNIPAM nimmt die Aktivierungsenergie wieder ab. Dieses Verhalten kann nur im Rahmen einer kooperativen Aktivierung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen mehreren Wasserstoffmolekülen und der funktionellen Gruppe von PNIPAM erklärt werden [156].

7 Dynamische Eigenschaften von PNIPAM-Lösungen

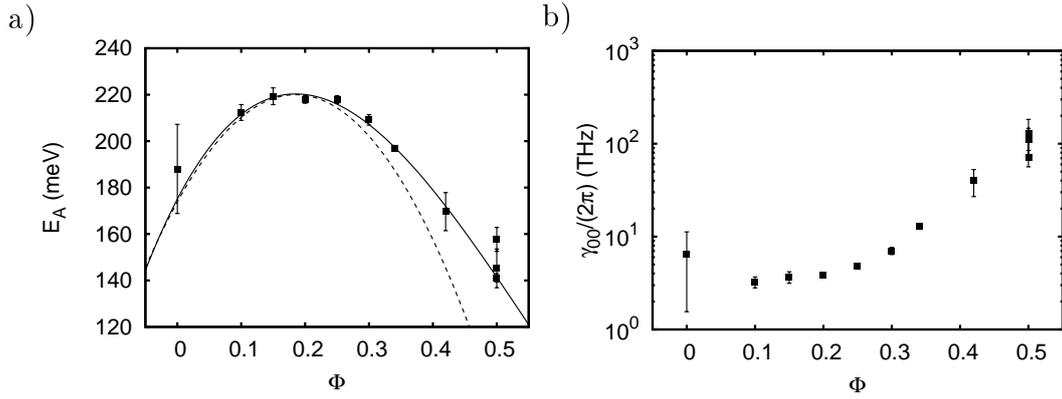


Abbildung 7.18: Anregungsenergie E_A und extrapolierte Dämpfungskonstante γ_{00} in Abhängigkeit von der Massenfraktion Φ . a) Anregungsenergie E_A . Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung der Modells (Gl. 7.27). Die gestrichelte Linie deutet eine quadratische Funktion an. b) Extrapolierte Dämpfungskonstante γ_{00} für unendlich hohe Temperaturen.

In einer einfachen Modellannahme wird davon ausgegangen, dass nur zwei Bindungsarten zwischen den Molekülen vorliegen: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und zwischen Wassermolekülen und die den NIPAM-Einheiten. Bei der Aktivierung wird entweder eine Bindung zwischen zwei Wassermolekülen aufgebrochen oder Bindungen zwischen Wasser und den PNIPAM-Monomeren. Bei der letzteren wird angenommen, dass einer Aktivierung mehr als ein Wassermolekül beteiligt sein kann. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Massenfraktion ist durch (Gl. 7.27) gegeben. Aus der Anpassung dieses Modells ergibt sich die Kooperationszahl von $n = 2.1 \pm 0.1$. Dies ist ein klarer Hinweis, dass das PNIPAM-Moleküle nicht über reinen Paarkräften und den Wassermolekülen wechselwirken. Bei Bildung oder Dissoziation einer Bindung zwischen PNIPAM und einem Wassermolekül ist einer ein weiteres Wassermolekül beteiligt. Die Asymmetrie des Kurvenverlaufs durch eine nicht paarweise Wechselwirkung wird durch die Wiedergabe einer quadratischen Funktion in der der Abbildung 7.18 hervorgehoben.

Aus Messungen der Dielektrischen Relaxation an NIPAM und PNIPAM in wässrigen Lösungen ergibt sich, dass im Falle des Polymers elf und im Falle des Monomers fünf bis sechs Wassermoleküle an die Isopropylacrylamid-Gruppe gebunden sind. Die zusätzlichen Wassermoleküle bilden Brücken zwischen den einzelnen Monomeren der Polymerkette. Zum Austausch von hydrierten Wasserstoffmolekülen ist eine Anregungsenergie von 280 meV erforderlich [157]. Diese Anregungsenergie ist deutlich höher als die von reinem Wasser 197 meV [177]. Da in dieser Arbeit jedoch nur die mittlere effektive Anregungsenergie aus der Wasser-Wasser-Wechselwirkung und der Wasser-Polymer-Wechselwirkung bestimmt werden kann, liegt dieser unterhalb der hier vorliegenden Beobachtung. Das Ergebnis dieser Arbeit steht im Einklang mit den vorausgehenden Arbeiten [157, 177] und bestätigt das Konzept der kooperativen Hydratation [156].

Die auf unendlich hohe Temperaturen extrapolierte nichtrelaxierende Schalldämpfung γ_{00} ist in Abhängigkeit von der Massenfraktion Φ in der Abbildung 7.18b dar-

gestellt. Für Lösungen mit einer niedrigen Polymerkonzentration zeigt γ_{00} nur eine geringe Abhängigkeit von der Massenfraktion. Oberhalb von 20 % nimmt diese stark zu. Ein singuläres Verhalten wie im Falle der Brillouinlinienbreite tritt jedoch nicht auf.

7.6 Phasenübergang und Aufspaltung der Brillouinlinien

Im Abschnitt 7.3 wurde ein einfaches Modell (Gl. 7.15) entwickelt, um die mechanische Kopplung zwischen den Bewegungen der Polymerketten an die des Wassers nachzubilden. In diesem Modell wird angenommen, dass die Bewegungen der beiden Komponenten der Mischung durch eine elastische Kopplungskonstante k_{os} aneinander gebunden sind. Desweiteren wurde argumentiert, dass diese Kopplungskonstante möglicherweise eng mit dem osmotischen Modul M_{os} zusammenhängt oder gar zu diesem proportional ist. Die Aufspaltung der Eigenfrequenzen (Gl. 7.16) der Bewegungsgleichungen ist von der Kopplungskonstante k_{os} abhängig. Mit abnehmender Kopplungskonstante gehen die Eigenfrequenzen in die Brillouinfrequenzen der isolierten Systeme Wasser bzw. Polymer über. Die "Polarisation" der Brillouinfrequenzen in einen hoch- und einen niederfrequenten Zweig lässt sich durch Einführung eines formalen Ordnungsparameters Ψ (Gl. 7.17) charakterisieren. Obwohl sich mit der Konstruktion des Ordnungsparameters die Temperaturabhängigkeit der experimentellen Daten gut beschreiben lassen, besitzt das Ausgangsmodell (Gl. 7.15) einige erhebliche physikalische Mängel: Die hochfrequente Brillouinverschiebung nimmt mit zunehmender elastischen Kopplungskonstante zu anstatt ab und es bildet sich keine Schallmode, die sich mit einer gemeinsamen Geschwindigkeit im Medium ausbreitet. Um diesen Mangel zu beheben wird die elastische Kopplung der Bewegung (Gl. 7.15) zwischen Wasser und Polymer um eine friktionelle Kopplung erweitert:

$$\rho_{p,w}\ddot{x}_{p,w} + \rho_{p,w}\omega_{p,w}^2 x_{p,w} + f_{os}(\dot{x}_{p,w} - \dot{x}_{w,p}) + k_{os}(x_{p,w} - x_{w,p}) = 0. \quad (7.53)$$

Hierin ist f_{os} der Reibungskoeffizient zwischen den Wassermolekülen und den Polymerketten. Diese gekoppelten Bewegungsgleichungen sind für longitudinale Moden und bis auf die Vernachlässigung der Viskosität der Flüssigkeit und einen anderen Ausdruck für die elastische Kopplung äquivalent zu den entsprechenden Gleichungen aus [138].

Aus den gekoppelten Bewegungsgleichungen folgt die charakteristische Gleichung

$$\begin{aligned} s^4 + \left(\frac{f_{os}}{\rho_w} + \frac{f_{os}}{\rho_p}\right)s^3 + \left(\omega_p^2 + \omega_w^2 + \frac{k_{os}}{\rho_p} + \frac{k_{os}}{\rho_w}\right)s^2 \\ + \left(\frac{f_{os}\omega_w^2}{\rho_p} + \frac{f_{os}\omega_p^2}{\rho_w}\right)s + \left(\omega_w^2\omega_p^2 + \frac{k_{os}\omega_p^2}{\rho_w} + \frac{k_{os}\omega_w^2}{\rho_p}\right) = 0. \end{aligned} \quad (7.54)$$

Aus den Real- und Imaginärteilen der Lösungen s ergeben sich die Brillouinfrequenzen $\omega_B = \Im\{s\}$ und die Linienbreiten $\gamma_B = -\Re\{s\}$.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten f_{os} und k_{os} soll zunächst die Situation untersucht werden, bei der sich die Polymerketten gegenüber dem ruhenden Wasser bewegen. Für diesen Spezialfall ist (Gl. 7.53) formal identisch mit [206]

$$\rho_p \ddot{x}_P + f \dot{x}_p + (K + 4/3\mu)q^2 x_P = 0. \quad (7.55)$$

Hierin ist f ein Reibungskoeffizient, $K + 4/3\mu$ das longitudinale Modul des Polymers. Ein wesentlicher Unterschied zwischen (Gl. 7.53) und (Gl. 7.55) besteht jedoch in ihrer Interpretation. Die Gleichung 7.55 dient als Grundlage zur Beschreibung von Moden der Dichtefluktuationen des Polymernetzwerks. Diese Dichtefluktuationen führen aufgrund der großen Reibung zu überdämpften nichtpropagierenden Moden. Die Korrelationsfunktion der dominanten Mode

$$\langle x_p(t)x_p(0) \rangle \propto \frac{k_B T}{K + 4/3\mu} \exp(-t/\tau) \quad (7.56)$$

mit $1/\tau = (K + 4/3\mu)q^2/f \approx 10$ kHz wird mit der Photonenkorrelationsspektroskopie gemessen. Im Gegensatz zu den Hyperschallwellen, welche durch (Gl. 7.53) beschrieben werden und einen adiabatischen Prozess darstellen, stellen die Dichtefluktuationen des Netzwerks einen isothermen Vorgang dar [206, 207]. Die viskoelastischen Konstanten aus (Gl. 7.55) können deshalb nicht unmittelbar mit den Koeffizienten f_{os} und k_{os} aus identifiziert werden.

Theoretische [204] und experimentelle Untersuchungen [207, 210] zeigen, dass die viskoelastischen Konstanten bei der Annäherung an eine Phasenübergang verschwinden. Insbesondere wird eine Abhängigkeit der viskoelastischen Konstanten von der Korrelationslänge der Dichtefluktuationen ξ und damit eine Temperaturabhängigkeit durch Potenzgesetze vorausgesagt [204]:

$$K + 4/3\mu = N_0 \left(\frac{\xi_0}{\xi} \right)^2 k_B T \propto T |T - T_C|^{2\nu} \quad (7.57)$$

$$f = 6\pi N_0 \left(\frac{\xi_0}{\xi} \right)^2 \eta_w \xi \propto \eta_w |T - T_C|^\nu. \quad (7.58)$$

Hierin ist η_w die Viskosität des Wassers und ν der kritische Exponente für die Korrelationslänge, welcher im Rahmen der Molekularfeld-Näherung $1/2$ ist.

Zur Erklärung der Aufspaltung der Brillouinlinien oberhalb des Phasenübergangs wird im folgenden angenommen, dass f_{os} und k_{os} eine analoge Temperaturabhängigkeit wie die viskoelastischen Konstanten in (Gl. 7.57) und (Gl. 7.58) besitzen. Für die weitere Diskussion soll stark vereinfachend

$$k_{os} = \rho \omega_w^2 \varepsilon \quad (7.59)$$

$$f_{os} = \rho \omega_w \varepsilon^{1/2} \quad (7.60)$$

angenommen werden. Hierin ist $\varepsilon = |T - T_0|/T_0$ die reduzierte Temperatur und T_0 die Temperatur bei der die Koeffizienten k_{os} und f_{os} verschwinden. Desweiteren wird für beide Komponenten dieselbe Dichte ρ und $\omega_p = 2\omega_w$ angenommen. Eine wesentliche Konsequenz aus den Ansätzen (Gl. 7.60) und (Gl. 7.60) ist, dass die

7.6 Phasenübergang und Aufspaltung der Brillouinlinien

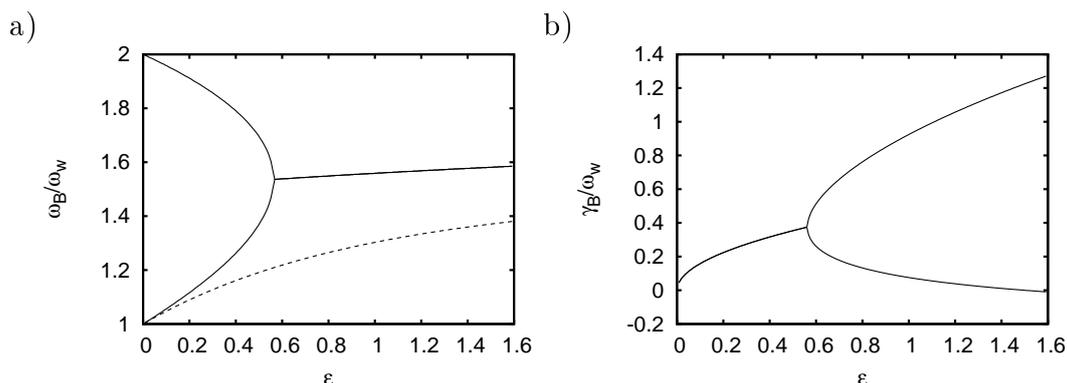


Abbildung 7.19: a) Theoretisch berechnete reduzierte Brillouinfrequenzen ω_B/ω_w , nach den Eigenwerten des Modells (Gl. 7.53) bzw. (Gl. 7.55) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε . Die gestrichelte Kurve stellt die berechnete Brillouinfrequenz für die wasserhaltige Phase des Modell (Gl. 7.15) bzw. (Gl. 7.16) dar. b) Berechnung der Brillouinlinienbreiten γ_B/ω_w in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε .

Relaxationskonstante k_{os}/f_{os} nun in derselben Größenordnung liegt wie die Brillouinfrequenz der Wasserlinie ω_w . Zusammen mit der charakteristischen Gleichung (Gl. 7.55) ergeben sich die Brillouinverschiebungen und Brillouinlinienbreiten.

In der Abbildung 7.19a ist die berechnete reduzierte Brillouinverschiebung in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur dargestellt. Oberhalb von der kritischen reduzierten Temperatur $\varepsilon_c = 0.57$ treten nur Schallmoden auf, die mit einer Geschwindigkeit propagieren. In diesem Fall bilden die beiden Komponenten eine Phase. Unterhalb von ε_c verzweigen die Brillouinverschiebungen jedoch in zwei unterschiedliche Zweig. Einen hochfrequenten Zweig, der schließlich in die Eigenfrequenz des isolierten PNIPAMs übergeht und einen niederfrequenten, der sich der Brillouinfrequenz des Wassers nähert. Das vorgestellte Modell kann also qualitativ die experimentell gefundene Brillouinverschiebungen der Abbildung 7.2 reproduzieren.

Zusätzlich ist die niederfrequente Brillouinverschiebung für nach dem Modell (Gl. 7.16) wiedergegeben, bei dem die Schallmoden der Komponenten lediglich elastisch miteinander koppeln. Nach diesem Modells ist die hochfrequente Brillouinverschiebung immer größer als die Brillouinverschiebung für das PNIPAM, wenn ε größer als Null ist. Diese Betrachtung zeigt, dass die friktionelle Kopplung zwischen den Komponenten einen wesentlichen Beitrag zur Ausbildung von Moden mit einer einzigen Ausbreitungsgeschwindigkeit leistet.

Da sich die Schallmoden im Einphasengebiet mit einer einzigen Geschwindigkeit ausbreiten, stellt sich die Frage, ob diese Mode entartet ist. Für eine Entartung muss (Gl. 7.55) biquadratisch sein und damit der lineare und der kubische Term verschwinden. Dies verlangt, dass der Reibungskoeffizient verschwindet, was nach der oberen Darstellung jedoch nicht zu einer einzigen Schallgeschwindigkeit führt. Tatsächlich unterscheiden sich die Linien-Breiten der beiden Moden oberhalb von ε_c von einander, wie die Abbildung 7.19b zeigt: Es treten zwei Moden mit einer großen und einer kleinen Linienbreite auf. Bei der letztgenannten Mode steigt die

7 Dynamische Eigenschaften von PNIPAM-Lösungen

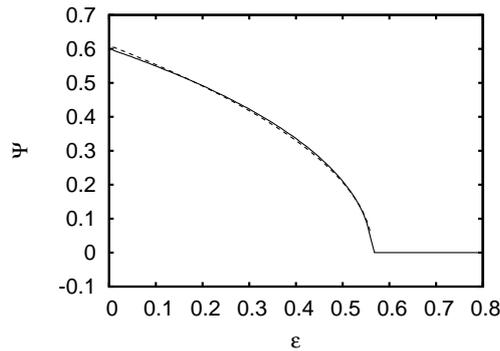


Abbildung 7.20: Ordnungsparameter Ψ berechnet nach (Gl. 7.17) für die Brillouinfrequenzen in aus Abbildung 7.19a in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur ε . Die gestrichen Kurve demonstriert die Quadratwurzelabhängigkeit.

Linienbreite bei der Annäherung an den kritischen Punkt leicht an. Diese Phänomen tritt bei keiner der in dieser Arbeit untersuchten Probe auf. Aus anderen Untersuchungen an einem PNIPAM-Gel [101] und an einer Nitrobenzol-Hexan-Mischung [40] ergeben sich jedoch qualitativ ähnliche Verbreiterung der Brillouinlinie wie in der Abbildung 7.19b gezeigt. Die Mode mit der größeren Linienbreite ist vermutlich stark unterdrückt. Unterhalb von ε_c ist die Linienbreite für beide Moden identisch. Da die Linienbreite proportional zum Reibungskoeffizient ist, ist $\gamma_B \propto \varepsilon^{1/2}$.

Schließlich lässt sich aus den Brillouinverschiebungen der Abbildung 7.19a der Ordnungsparameter Ψ nach (Gl. 7.17) berechnen. Dieser ist in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur in der Abbildung 7.20 dargestellt. Oberhalb von ε_c ist dieser Null. Unterhalb unterliegt der Ordnungsparameter der Quadratwurzelabhängigkeit $\Psi \propto |\varepsilon - \varepsilon_c|^{1/2}$. Hieraus ergibt sich der kritische Exponente $\beta = 1/2$. Dieser ist verträglich mit den experimentellen Befunden aus der Abbildung 7.4 und der Abbildung 7.5a.

Experimentell korrespondiert der kritische Parameter ε_c mit der ersten kritischen Temperatur, bei die Probe eintrübt und die Brillouinlinien aufspalten. Je nach Probe liegt diese Temperatur zwischen 30 und 30.5 °C und ist damit kleiner als die LCST. Da nach den Annahmen (Gl. 7.60) und (Gl. 7.60) die Parameter k_{os} und f_{os} größer als Null sind, ist die spinodale Temperatur noch nicht überschritten. Dies ist der Fall, sobald die Bifurkation der Schallgeschwindigkeiten vollständig abgeschlossen ist, und der Ordnungsparameter eine von der Temperatur unabhängigen Wert erreicht. Dieser Übergang findet bei etwa 33 °C statt.

Wie diese Ausführung zeigt, findet die Bifurkation der Brillouinlinien in zwei Stadien statt, die durch zwei kritische Temperaturen bestimmt sind. Diese Erscheinung kann mit dem Kollaps von einzelnen PNIPAM-Ketten zu einer Kugel verglichen werden: Unterhalb der Theta-Temperatur bei 30.6 °C ist das Verhältnis zwischen dem Gyrationradius R_G und dem hydrodynamischen Radius R_H etwa 1.53 welcher charakteristisch für Polymerketten in einem guten Lösungsmittel ist [227]. Der hydrodynamische Radius ist mit dem Radius einer Kugel äquivalent, die auf dieselbe Weise wie die Polymerkette durch das Lösungsmittel diffundiert, und ist damit klei-

ner als der Gyrationradius, der mit der tatsächlichen Ausdehnung der Polymerkette verbunden. Oberhalb der Theta-Temperatur nimmt der Gyrationradius stärker ab als der hydrodynamischen Radius. Insbesondere nimmt das Verhältnis R_G/R_H linear ab. Hierbei nimmt die Polymerkette die Form einer Kugel an. Dieses Zerbröckeln der Polymerkette läuft sehr schnell ab [90], sodass sich ein thermodynamisch stabiler Zustand schnell einstellt. Dieser Prozess korrespondiert mit der linearen Zunahme des Quadrats des Ordnungsparameters Ψ^2 , welcher ebenfalls thermodynamisch stabil zu sein scheint. Aus diesem beiden Befunden kann geschlossen werden, dass die erste kritische Temperatur und damit ε_c mit der Theta-Temperatur identisch ist. Sobald die $R_G \approx R_H$ ist, setzt ein weiterer Prozess ein, bei dem die Polymerketten verknoten. Dieser Prozess setzt bei etwa 32 °C ein und läuft langsamer ab als der erste. Hierbei fällt R_G/R_H schließlich auf 0.62 ab. Innerhalb des Kern ist die Kugel wesentlich höher komprimiert als an der Oberfläche, was aufgrund der Stetigkeit des chemischen Potenzial für das Wasser zu erwarten ist [227]. Mit diesem zweiten Stadium des Kollaps der Polymerkette korrespondiert die Abflachung der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters.

7.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die hochfrequenten hydrodynamischen Eigenschaften von wässrigen Poly(N-isopropylacrylamid) Lösungen mithilfe der Brillouinstreuung untersucht. Die Polymerkonzentration der Proben lag zwischen 50 % Polymer und reinem Wasser.

Unterhalb der Phasenübergangstemperatur bilden PNIPAM und Wasser eine Phase, in der Hyperschallwellen mit einer einzigen Geschwindigkeit propagieren. Qualitativ zeigt sich, dass die Position der Brillouinlinien und damit die Schallgeschwindigkeit für Polymeranteile unterhalb von 20 gew.% mit zunehmender Temperatur ebenfalls zunehmen. Diese Beobachtung ist auf die offene Struktur des Wassers zurückzuführen. Die Konsequenz dieser Anomalie des Wassers ist, dass die Schallgeschwindigkeit im Gegensatz zu den meisten anderen Flüssigkeiten mit zunehmender Temperatur ansteigt. Erst wenn die Polymerkonzentration oberhalb von 20 gew.% liegt, nimmt auch die Schallgeschwindigkeit der Polymerlösung mit zunehmender Temperatur ab. Oberhalb der genannten Polymerkonzentration lassen sich zusätzlich zu den Hyperschallwellen Relaxationsprozesse nachweisen.

In dem Einphasenregime wurde die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten PNIPAM und Wasser bestimmt. Die attraktive Wechselwirkung zwischen der Amid-Gruppe des PNIPAMS und des Wassers führt zu einer negativen adiabatischen Überschusskompressibilität ($\Delta\chi = -3.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{g}$). Die adiabatische Überschusskompressibilität ist im Gegensatz zur isothermen Kompressibilität, welche reziprok zum osmotischen Modul ist, von der Temperatur unabhängig. Dies hängt damit zusammen, dass die adiabatische Kompressibilität lediglich von den enthalpischen Beiträgen zur Freien Energie abhängt, nicht jedoch von der Entropie.

Im Einphasengebiet ist der Beitrag der PNIPAM-Ketten zur adiabatischen Kompressibilität und damit zur Hyperschallgeschwindigkeit (2550 m/s) im Rahmen des experimentellen Fehlers identisch mit demjenigen (2500 m/s) der PNIPAM-reichen Domänen oberhalb der Phasenseparation. Als Konsequenz dieses Ergebnisses kann ein zusätzlicher Glasübergang in der PNIPAM-reichen Phase oberhalb des Phasenübergangs ausgeschlossen werden.

Oberhalb der Phasenübergangstemperatur treten im Brillouinspektrum zwei Maxima auf. Diese sind zu kleineren Frequenzen aufgrund der Vielfachstreuung verzerrt. Das intensivere Maximum liegt bei niedrigeren Frequenzen und wird durch Streuung an wasserhaltigen Domänen verursacht. Die Intensität des zweiten Maximums ist deutlich schwächer und liegt bei höheren Frequenzen. Die Aufspaltung des Brillouinverschiebungen in zwei Frequenzzweige lässt sich durch einen "Ordnungsparameter" charakterisieren. Dieser Ordnungsparameter lässt sich auf zwei unterschiedlichen Methoden definieren bzw. bestimmen. Bei der Amplitudenmethode wird der Ordnungsparameter aus den Amplituden und bei der Frequenzmethode aus den Linienpositionen der Lorentzprofile bestimmt. Letzte Methode erweist sich als reproduzierbarer. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters zwischen etwa 30 und 33 °C ist mit den Vorhersagen der Molekularfeld-Näherung verträglich. Oberhalb von etwa 33 °C erreicht der Ordnungsparameter einen von der Temperatur unabhängigen Wert. Diese Übergang kann mit der spinodalen Temperatur identifiziert werden.

Die Aufspaltung der Brillouinfrequenzen oberhalb der Phasenseparation lässt sich qualitativ in einem einfachen Modell nachbilden. Es zeigt sich, dass im Einphasengebiet nur dann Schallmoden mit einer einzigen Schallgeschwindigkeit entstehen, wenn in dem Modell elastische und friktionelle Kopplung zwischen den Bewegungen beiden Komponenten besteht. Diese Kopplung spiegelt die osmotischen Eigenschaften der Mischung wieder. Bei einer geeignete Wahl der Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur für den elastischen und den Reibungskoeffizient lässt sich die vollständig Kopplung der Brillouinfrequenzen als auch deren Aufspaltung in zwei Brillouindoublettes unterhalb einer kritischen reduzierten Temperatur qualitativ nachbilden. Aus der Aufspaltung der Brillouinlinien im Zweiphasengebiet wird nach der Frequenzmethode der Ordnungsparameter berechnet. Für diesen modellierten Ordnungsparameter ergibt sich eine Quadratwurzelabhängigkeit von der reduzierten Temperatur. Diese Ergebnis ist identisch mit der Vorhersage der Molekularfeld-Näherung.

Unterhalb der Phasenseparation nimmt die Linienbreite der Brillouinlinien für alle Polymerkonzentrationen mit zunehmender Temperatur ab. Es wird angenommen, dass die Hyperschallwellen durch einen aktivierten Prozess gedämpft werden. Aus der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie ergibt sich, dass bei einer Dissoziation einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Wassermolekül und einem PNIPAM-Monomer zusätzlich ein weiteres Wassermolekül beteiligt ist. Diese Ergebnis bestätigt das Konzept der kooperativen Hydratation zwischen PNIPAM und Wasser.

Neben der Beschreibung der Brillouinspektren durch Lorentzkurven wurden die Daten auch mithilfe der generalisierten Hydrodynamik und des Mountain-Modells

analysiert. Mit allen drei Modellen lassen sich die Spektren wiedergeben. Der Unterschied der Modelle besteht lediglich in den zugrunde liegenden Annahmen und der damit verbundenen Interpretation der Parameter. Im Rahmen der generalisierten Hydrodynamik konnten jedoch die aussagenstärkste Datenanalyse durchgeführt werden. Insbesondere werden bei dieser Auswertungsmethode Anomalien sichtbar, die bei den anderen Methoden nicht so deutlich erkennbar sind oder verborgen bleiben.

Bei der Probe mit einer Polymerkonzentration von 20 gew.% treten die Anomalien besonders hervor. So fällt die isotherme Brillouin-Frequenz als Folge der Kritikalität des osmotischen Moduls ab. Das Relaxationsmodul und die Relaxationszeit nimmt jedoch mit steigenden Temperatur zu. Diese Relaxation basiert nicht auf einem angeregten Prozess, sondern einem Prozess, der dem Critical-Slowing-Down an der Nähe eines kritischen Punktes ähnlich ist. Weit unterhalb der Phasenübergangstemperatur koppeln die diffusiven Bewegungen der Wassermoleküle an die Polymerketten an und zwingen diesen ihre Bewegung auf. Bei der Annäherung an den kritischen Punkt bilden sich aufgrund der thermischen Fluktuation der Polymerkonzentration zunehmend größere Poren bzw. Mikrokanäle, deren Ausdehnung durch die Korrelationslänge bestimmt ist. Nähert sich die Temperatur der kritischen Temperatur, so nimmt die Größe der Poren zu. Hierdurch nimmt die mechanische Kopplung zwischen den Polymerketten und den freien Wassermolekülen ab und die Zeit bis eine strukturelle Störung im Polymernetzwerk relaxiert zu. Aus der Divergenz der Korrelationslänge folgt unmittelbar ein kritisches Verhalten der Relaxationszeit, welche durch ein Potenzgesetz charakterisiert ist. Der empirische Wert des kritischen Exponenten der Relaxationszeit liegt mit 0.2 deutlich unterhalb der Vorhersagen durch die Moden-Moden-Kopplungstheorie.

Neben der Relaxationszeit weist auch der niederfrequente Limes der longitudinale Viskosität ein kritisches Verhalten auf. Dieses lässt sich auf die Kritikalität der Volumenviskosität zurückführen, welche von der dynamischen Skalenhypothese vorhergesagt wird. Für die longitudinale Viskosität stimmt der experimentelle Wert für den kritischen Exponenten im Rahmen der Molekularfeld-Näherung mit der Vorhersage der dynamischen Skalenhypothese überein.

Aus der Anpassung von Potenzgesetzen an die Relaxationszeit und an den niederfrequenten Limes der longitudinalen Viskosität ergeben sich eine kritische Temperaturen von etwa 31 °C.³³ Formal lässt sich die Temperaturabhängigkeit der genannten Parameter auch durch ein modifiziertes Vogel-Fulcher-Gesetz beschreiben. Da die Modellparameter des Vogel-Fulcher-Gesetzes unphysikalisch sind, kann der Phasenübergang nicht als ein "Glasübergang" aufgefasst werden.

Die geringfügige Zunahme des Relaxationsmoduls in der Nähe des kritischen Punktes lässt sich qualitativ durch die Kritikalität der longitudinalen Viskosität erklären. Der explizite Vergleich zwischen dem adiabatischen Modul, welches sich aus der isothermen Brillouinverschiebung und Relaxationsmodul berechnen lässt,

³³Details siehe Tabelle 7.1.

7 Dynamische Eigenschaften von PNIPAM-Lösungen

und des “Brillouin-Moduls” zeigt, dass beide nach zu identisch sind und nicht sensitiv auf ein mögliches Verhalten sind.

Proben mit einer Polymerkonzentration größer als 20gew.% weisen kein kritisches Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes auf.

kritische Temperatur	Methode (Indikator)
30 – 30.5 °C	Ordnungsparameter (Gl. 7.17) : $\Psi^2 > 0$
ca. 33 °C	Ordnungsparameter (Gl. 7.17) : Plateauwert
ca. 31.2 °C	kritische Diffusivität (Gl. 7.28)
31.06 ± 0.22 °C	kritische isotherme Brillouinfrequenz (Gl. 7.36)
30.9 ± 0.2 °C	kritische Relaxationszeit (Gl. 7.38)
32.6 ± 0.7 °C	mod. Vogel-Fulcher-Gesetz für Relaxationszeit (Gl. 7.39)
31.5 ± 0.7 °C	kritische Viskosität Analog (Gl. 7.38)
31.4 ± 0.4 °C	mod. Vogel-Fulcher-Gesetz für Viskosität Analog (Gl. 7.39)

Tabelle 7.1: Methoden zur Bestimmung der kritischen Temperatur und ihre Werte.

8 Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht strukturelle, dynamische und mechanische Eigenschaften von Poly(N-isopropylacrylamid)-basierten Hydrogelen unterhalb und oberhalb des Volumenphasenübergangs, sowie die Kinetik der Phasenseparation. Hierzu wurde die Neutronenkleinwinkelstreuung und die Brillouinspektroskopie eingesetzt.

Unterhalb des Volumenphasenübergangs ist das Verhalten der halbverdünnten und der konzentrierten PNIPAM-Wasserlösung durch thermische Fluktuationen bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit dieser Fluktuationen unterliegt Potenzgesetzen, welche durch kritische Exponenten charakterisiert werden. Die experimentell bestimmten kritischen Exponenten sind für die beide untersuchten Polymerkonzentrationen kleiner als von der Molekularfeld-Näherung vorhergesagt. Insbesondere können die untersuchten Lösungen keiner bekannten Universalitätsklasse zugeordnet werden. Dieses Verhalten ist eine Konsequenz eines diskontinuierlichen Phasenübergangs. Unmittelbar vor dem Phasenübergang treten im Falle der halbverdünnten Lösung Einflüsse der Volumenausschlusswechselwirkung auf. Die Phasenseparation der halbverdünnten und der konzentrierten PNIPAM-Lösung läuft in drei Stadien ab. Im Falle der halbverdünnten Lösung bildet sich zunächst eine transiente perkolationsähnliche Struktur, welche in kleinere Domäne bzw. Aggregate mit fraktaler Grenzfläche zerfällt. Die anschließende Glättung der Grenzflächen in der intermediären Phase wird durch Trägheitseffekte beeinflusst. In der späten Phase wird die strukturelle Entwicklung vor allem durch den Einfluss der Gravitation bestimmt. Im frühen Stadium der Phasenseparation der konzentrierten PNIPAM-Lösung bilden sich Domänen, deren Größe exponentiell zunimmt. Die strukturelle Entwicklung wird in der intermediären Phase von Oberflächenspannungen getrieben. In der späten Phase wird die Reifung durch den Binder-Stauffer-Mechanismus bestimmt, bei dem Domänen aufgrund der Brownschen Molekularbewegung zusammenstoßen und fusionieren.

Das untersuchte PNIPAM-Gel besteht aus PNIPAM-Ketten, welche durch hydrophobe Butyltriacrylat-Gruppen terminiert sind. In einer wässrigen Umgebung bilden diese hydrophoben Endgruppen statische Inhomogenitäten, welche das Netzwerk lokal verzerren. Die Streuung an diesen Inhomogenitäten lässt sich durch einen Debye-Bueche-Ansatz beschreiben. Die statischen Defekte sind von einer Gaussförmigen Korona aus PNIPAM-Ketten umgeben. Die Ausdehnung der Korona ist durch den Gyrationradius bestimmt. Bei der Annäherung an den Phasenübergang nimmt der Gyrationradius mit steigender Temperatur zu. Die Untersuchung zeigt, dass sich die Temperaturabhängigkeit des Gyrationradius einem regulären und einen kritischen Anteil zerlegen lässt. Der kritische Beitrag folgt einem Potenzgesetz. Die kritischen Exponenten sowohl für den Gyrationradius als auch für osmotische Kompressibilität sind mit dem Ising-Modell verträglich. Die kritische Temperatur liegt

bei 27.2 °C. Aus der kinetischen Messreihe ergibt sich, dass die spinodale Temperatur nicht erreicht wird, und deshalb eine pseudospinodale Phasenseparation oder ein Keimbildungsprozess vorliegt. Während der Phasenseparation wird ein Übergang von einer kritischen Streuung zu einer Porod-artigen Streuung beobachtet. Die zeitliche Entwicklung der Phasenseparationsstruktur unterliegt einem schnellen Relaxationsvorgang, welche nicht mit bekannten Reifungsprozessen übereinstimmt.

Neben dem Homopolymer und dem durch Buthyltriacarbonat-Gruppen terminierten PNIPAM-Gel wurde auch der Volumenphasenübergang einer konzentrierten wässrigen Lösung aus einem Poly(Styrol-block-N-isopropylacrylamid) Copolymer untersucht. Dieses bildet Mizellen mit einem hydrophoben Kern aus Polystyrol und einer thermoresponsiven Schale aus PNIPAM. In der Untersuchung fiel auf, dass der Mizellenradius unterhalb des Volumenphasenübergangs mit steigender Temperatur scheinbar zunimmt. Ähnlich wie im Falle des PNIPAM-Gels lässt sich der Mizellenradius in eine reguläre und eine kritische Komponente zerlegen. Die kritische Komponente verhält sich ähnlich wie eine Ornstein-Zernike-artige Korrelationslänge und lässt sich durch ein Potenzgesetz beschreiben. Dieses unerwartete Phänomen wird auf thermische Fluktuationen der Polymerkonzentration in der Mizellenschale zurückgeführt. Die kritische Komponente divergiert bei 31.3 °C. Unterhalb von 27 °C wird die Struktur der mizellaren Lösung durch einen Percus-Yevick-Strukturfaktor beschrieben. Durch thermische Fluktuationen werden die Mizellen aus ihren "Gitterpositionen" des Hartkugelsystems ausgelenkt. Als Folge dieser Auslenkungen fällt die Packungsdichte der Mizellen in der Nähe von 27 °C schnell ab. Der Abfall der Packungsdichte kann erfolgreich durch einen Debye-Waller-Faktor beschrieben werden. Die Temperaturabhängigkeit dieser Amplituden unterliegen eine Potenzgesetz analog zu einer Ornstein-Zernike-Korrelationslänge. Der experimentell bestimmte Wert für den kritischen Exponenten ist mit der Molekularfeld-Näherung identisch. Der Phasenübergang setzt mit der Fusion von zwei Mizellen zu einem Cluster ein. Im weiteren Verlauf entstehen Cluster, welche drei bis vier Mizellen enthalten und eine tetraedrische Struktur annehmen. Bei 30 °C fusionieren die Cluster zu größeren zusammenhängenden Aggregaten. Die Mizellen in diesen Aggregaten sind kollabiert. Dieses Szenario wurde durch eine zusätzliche zeitaufgelöste Messreihe untermauert.

Die hochfrequenten hydrodynamischen Eigenschaften von PNIPAM-Wasserlösungen bis zu 50 gew.% wurden mithilfe der Brillouinspektroskopie untersucht. Die Daten wurden mit drei verschiedenen Modellen analysiert, welche jeweils unterschiedlichen Interpretationen ermöglichen. Die Frequenzverschiebungen, welche sich aus der Anpassung von Lorentzprofilen ergeben, hängen von der adiabatischen Kompressibilität des Mediums ab. Hierdurch kann der enthalpische Beitrag zum elastischen Verhalten bestimmt werden. Im Gegensatz zur osmotischen Kompressibilität weist die adiabatische Kompressibilität im Einphasengebiet keine Anomalie auf. Aus der Aufspaltung der Brillouinlinien und deren Amplituden lässt sich oberhalb der Phasenseparation ein Ordnungsparameter auf zwei verschiedene Weisen konstruieren. Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters wurde ein einfaches mechanisches Modell, welches auf einer elastischen und einer friktionellen Kopplung zwischen zwei Oszillatoren basiert, entwickelt. Hierbei hängen die Kopplungskonstanten von den osmotischen Eigenschaften der PNIPAM-Wassersystems

ab. Mithilfe des Mountain-Modells und insbesondere der generalisierten Hydrodynamik lassen sich Anomalien und Effekte aus den Daten extrahieren, welche bei einer einfachen Auswertung mithilfe von Lorentzprofilen verborgen bleiben. Eine der untersuchten Probe zeigt unterhalb der Phasenseparation eine kritische Relaxation des Relaxationsmoduls. Dieser Prozess ähnelt einem Critical-Slowing-Down, ist jedoch mit diesem nicht identisch. Es wird ein Mechanismus zur Erklärung des Befundes vorgeschlagen. Ein möglicher Glasübergang wird ausgeschlossen. Die Temperaturabhängigkeit der nichtrelaxierenden Schalldämpfung unterliegt einem Arrhenius-Verhalten und wird als Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen interpretiert. Die Analyse zeigt, dass bei einer Dissoziation einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Wassermolekül und einem NIPAM-Monomer ein weiteres Wassermolekül beteiligt sein muss. Diese Ergebnis bestätigt das Konzept der kooperativen Hydratation, welches für PNIPAM-basierte Hydrogele vorausgesagt wird.

8 Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

- [1] ADELSBERGER, J. ; KULKARNI, A. ; JAIN, A. ; WANG, W. ; BIVIGOU-KOUMBA, A. M. ; BUSCH, P. ; PIPICH, V. ; HOLDERER, O. ; HELLWEG, Th. ; LASCHEWSKY, A. ; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. ; PAPADAKIS, Ch. M.: Thermoresponsive PS-b-PNIPAM-b-PS Micelles: Aggregation Behavior Segmental Dynamics, and Thermal Response. In: *Macromolecules* 43 (2010), S. 2490–2501
- [2] ADELSBERGER, J. ; MEIER-KOLL, A. ; BIVIGOU KOU MBA, A. M. ; BUSCH, P. ; HOLDERER, O. ; HELLWEG, T.M. ; LASCHEWSKY, A. ; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. ; PAPADAKIS, C. M.: The collapse transition and the segmental dynamics in concentrated micellar solutions of P(S-b-nipam) diblock copolymers. In: *Colloid. Polym. Sci.* 289 (2011), S. 711–720
- [3] ADICHTCHEV, S. V. ; BENKHOF, St. ; BLOCHOWICZ, Th. ; NOVIKOV, V. N. ; RÖSSLER, E. ; TSCHIRWITZ, Ch. ; WIEDERSICH, J.: Anomaly of the Nonergodicity Parameter and Crossover to White Noise in the Fast Relaxation Spectrum of Simple Glass Former. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 055703
- [4] AFROZE, A. ; NIES, E. ; BERGHMANN, H.: Phase transition in the system poly(N-isopropylacrylamide)/water and swelling behaviour of the corresponding network. In: *J. Mol. Struct.* 554 (2000), S. 55–68
- [5] AILAWADI, N. K.: A Generalization of the Ascroft-Lekner Hard-Sphere Model for the Structure Factor. In: *Phys. Lett. A* 43 (1973), S. 181–182
- [6] ALIOTTA, F. ; GAPINSKI, J. ; POCHYLSKI, M. ; PONTERIO, R. C. ; SAIJA, F. ; SALVATO, G.: Excess compressibility in binary liquid mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 224508
- [7] ANDERSSON, M. ; AXELSSON, A. ; ZACCHI, G.: Swelling kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) gel. In: *J. Control. Release.* 50 (1998), S. 273–281
- [8] ANGELL, C. A.: Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions. In: *Chem. Rev.* 102 (2002), S. 2627–2650
- [9] ANISIMOV, M. A.: Investigations of critical phenomena in liquids. In: *Sov. Phys. Usp.* 17 (1975), S. 722–744
- [10] ANISIMOV, M. A.: Crossover criticality in complex fluids. In: *J. Phys-Condens. Mat.* 12 (2000), S. A451–A457
- [11] ASHCROFT, N. W. ; LEKNER, L. a.: Structure and Resistivity of Liquid Metals. In: *Phys. Rev.* 145 (1966), S. 83–90

- [12] BADALASSI, V. E. ; CENICERIOS, H. D. ; BANERJEE, S.: Gravitational Effects on Structure Development in Quenched Complex Fluids. In: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 1027 (2004), S. 371–382
- [13] BAGGER-JÖRGENSEN, H. ; OLSSON, U. ; MORTENSEN, K.: Microstructure in a Ternary Microemulsion Studied by Small Angle Neutron Scattering. In: *Langmuir* 13 (1997), S. 1413–1421
- [14] BARKER, J. G.: Instrumental Smearing Effects in Radially Symmetric Small-Angle Neutron Scattering by Numerical and Analytical Methods. In: *J. Appl. Cryst.* 28 (1995), S. 105–114
- [15] BASTIDE, J. ; CANDAU, S. J.: *Structure of gels as investigated by means of static scattering techniques*. Kap. 5, S. 145–289. In: COHEN ADDAD, J. P. (Hrsg.): *The Physical Properties of Polymeric Gels*. West Sussex : John Wiley and Sons, 1996
- [16] BATES, F. S. ; DIERKER, S. B. ; WIGNALL, G. D.: Phase Behavior of Amorphous Binary Mixtures of Perdeuterated and Normal 1,4-Polybutadiens. In: *Macromolecules* 19 (1986), S. 1938–1945
- [17] BAXTER, R. J.: Percus-Yevick Equation for Hard Spheres with Surface Adhesion. In: *J. Chem. Phys.* 49 (1968), S. 2770–2774
- [18] BEAUCAGE, G.: Small-angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. In: *J. Appl. Cryst.* 29 (1996), S. 134–146
- [19] BEAUCAGE, G.: Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 28 (2005), S. 717–728
- [20] BEAUCAGE, G. ; SCHAEFER, D.W.: Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach. In: *J. Non-Cryst. Solids.* 172 (1994), S. 797–805
- [21] BENGTZELIUS, U. ; GÖTZE, W. ; SJÖLANDER, A.: Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. In: *J. Phys. C. Solid. State.* 17 (1984), S. 5915–5934
- [22] BERNE, B. J. ; PECORA, R.: *Dynamic light scattering: with Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. New York : John Wiley & Sons, 1976. – ISBN 0-471-07100-5
- [23] BHATTACHARJEE, J. K. ; FERREL, R. A.: Dynamic scaling for the critical viscosity of a classical fluid. In: *Phys. Lett. A* 76 (1980), S. 290–292
- [24] BHATTACHARJEE, J. K. ; FERREL, R. A.: Dynamical scaling theory for the critical ultrasonic attenuation in a binary liquid. In: *Phys. Rev. A.* 24 (1981), S. 1643–1646
- [25] BINDER, K.: Nucleation barriers, spinodales, and the Ginzburg criterion. In: *Phys. Rev. A.* 29 (1984), S. 341–349

- [26] BINDER, K.: *Spinodal Decomposition*. Bd. 5. Kap. 7. In: CAHN, R. W. (Hrsg.) ; HAASEN, P. (Hrsg.) ; KRAMER, E. D. (Hrsg.) ; BUSCHOW, K. H. J. (Hrsg.) ; SCHRÖTER, W. (Hrsg.) ; GEROLD, V. (Hrsg.): *Phase transformations in materials* Bd. 5, VCH, 1991. – ISBN 3-527-26818-9
- [27] BINDER, K. ; STAUFFER, D.: Theory for the Slowing Down of the Relaxation and Spinodal Decomposition of Binary Mixtures. In: *Phys. Rev. Lett.* 33 (1974), S. 1006–1009
- [28] BRANDRUP, J. ; IMMERGUT, E. H. ; BRANDRUP, J. (Hrsg.) ; IMMERGUT, E. H. (Hrsg.): *Polymer Handbook*. New York : Wiley-Interscience, 1975
- [29] BRAY, A. J.: Coarsening dynamics of phase-separating systems. In: *Philos. T. Roy. Soc. A* 361 (2003), S. 781–792
- [30] BROCHARD, F. ; DE GENNES, P. G.: Collapse of one polymer coil in a mixture of solvents. In: *Ferroelectrics* 30 (1980), S. 33
- [31] BRODIN, A. ; FRANK, M. ; WIEBEL, S. ; SHEN, G. ; WUTTKE, J. ; CUMMINS, H. Z.: Brillouin-scattering study of propylene carbonate: An evaluation of phenomenological and mode coupling analysis. In: *Phys. Rev. E* 65 (2002), S. 051503
- [32] BROMBERG, L. E. ; RON, E. S.: Temperatur-resonsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery. In: *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 31 (1998), S. 197–221
- [33] CANNELL, D. S. ; BENEDEK, G. B.: Brillouin Spectrum of Xenon Near Its Critical Point. In: *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970), S. 1157–1161
- [34] CARNAHAN, N. ; STARLING, K. E.: Equation of State for Nonattracting Rigid Sphere. In: *J. Chem. Phys.* 51 (1969), S. 635–636
- [35] CASTELLETTO, V. ; HAMLEY, I. W.: Modelling small-angle scattering data from micelles. In: *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* 7 (2002), S. 167–172
- [36] CASTELLETTO, V. ; HAMLEY, I. W. ; PEDERSEN, J. S.: A small-angle neutron scattering investigation of the structure of highly swollen block copolymer micelles. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), S. 8124–8129
- [37] CATALIOTTI, R. S. ; PALOMBO, F. ; PAOLANTONI, M. ; SASSI, P. ; RAUDINO, A.: Concentration fluctuations and collective properties in mixed liquid systems: Rayleigh-Brillouin spectra of tert-butyl alcohol/2,2'-dimethylbutane liquid mixture. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), S. 044505
- [38] CHAIKIN, P. M. ; LUBENSKY, T. C.: *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, 1995. – ISBN 0-521-43224-3
- [39] CHAN, C. K. ; GOLDBURG, W. I.: Late-Stage Phase Separation and Hydrodynamic flow in a Binary Mixture. In: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), S. 674–677

- [40] CHEN, S. H. ; POLONSKY, N.: Observation of anomalous Damping and dispersion of hypersounds in a binary liquid mixture near the solution critical point. In: *Phys. Rev. Lett.* 20 (1968), S. 909–911
- [41] CHU, B. ; SCHONES, F. J. ; FISCHER, M. E.: Light Scattering and Pseudospinodal Curves: The Isobutyric-Acid-Water System in the Critical Region. In: *Phys. Rev.* 185 (1969), S. 219–226
- [42] COTTON, J. P. ; NIERLICH, M. ; BOUE, F. ; DAOUD, M. ; FARNOUX, B. ; JANNINK, G. ; DUPLESSIX, R. ; PICOT, C.: Experimental determination of the temperature-concentration diagram of flexible polymer solutions by neutron scattering. In: *J. Chem. Phys.* 65 (1976), S. 1101–1108
- [43] CUMMINS, H. Z.: Dispersion of Velocity of Sound in Xenon in the Critical Region. In: *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970), S. 1165–1169
- [44] CUMMINS, H. Z. ; SWINNEY, H. L.: Critical Opalescence: The Rayleigh Line-width. In: *J. Chem. Phys.* 45 (1966), S. 4438–4444
- [45] D' ARRIGO, G. ; PAPARELLI, A.: Sound propagation in water-ethanol mixtures at low temperatures. I. Ultrasonic velocity. In: *J. Chem. Phys.* 88 (1988), S. 405–415
- [46] DANCHINOV, S. K. ; SHIBABOV, Y. D. ; GODOVSKY, Y. K.: The effect of glass transition on phase separation in binary off-critical blends: different coarsening regimes near the nonequilibrium threshold. In: *Colloid. Polym. Sci.* 277 (1999), S. 234–241
- [47] DAOUD, M. ; COTTON, J. P.: Star shaped polymers: a model for the conformation and its concentration dependence. In: *J. Phys.-Paris* 43 (1982), S. 531–538
- [48] DAOUD, M. ; JANSSEN, S.: Temperature-Concentration Diagram of Polymer Solutions. In: *J. Phys.-Paris* 37 (1976), S. 973–979
- [49] DAVIDSON, D. W. ; COLE, R. H.: Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol. In: *J. Chem. Phys.* 19 (1951), S. 1484–1490
- [50] DE GENNES, P. G.: Collapse of a polymer chain in poor solvents. In: *J. Phys. Lett.-Paris* 36 (1975), S. 55–57
- [51] DE GENNES, P. G.: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. 4. Ithaca : Cornell University Press, 1991
- [52] DEBYE, P. ; ANDERSON, H. R. ; BRUMBERGER, H.: Scattering by an Inhomogeneous Solids. II. The Correlation Function and Its Application. In: *J. Appl. Phys.* 28 (1957), S. 679–683
- [53] DEBYE, P. ; BUECHE, A. M.: Scattering by an Inhomogeneous Solid. In: *J. Appl. Phys.* 20 (1949), S. 518–525

- [54] DEUTCH, J. M. ; ZWANZIG, R.: Anomalous Specific Heat and Viscosity of Binary van der Waals Mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 46 (1967), S. 1612–1620
- [55] DINGENOUTS, N. ; NORHAUSEN, Ch. ; BALLAUF, M. a.: Observation of the Volume Transition in Thermoresponsive Core-Shell Latex Particles by Small-Angle X-Ray Scattering. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 8912–8917
- [56] DOZIER, W. D. ; HUANG, J. S. ; FETTERS, L. J.: Colloidal Nature of Star Polymer Dilute and Semidilute Solutions. In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 2810–2814
- [57] DU, W. M. ; LI, G. M. ; CUMMINS, H. Z. ; FUCHS, M. ; TOULOUSE, J. ; KNAUSS, L. A.: Light-scattering study of the liquid-glass transition in propylene carbonate. In: *Phys. Rev. E* 49 (1994), S. 2192–2205
- [58] DURME, K. van ; DELELLIO, L. ; KUDRYASHOV, E. ; BUCKIN, V. ; MELE, B. van: Exploration of High-Resolution Ultrasonic Spectroscopy as an Analytical Tool to Study Demixing and Remixing in Poly(N-isopropyl acrylamide)/Water Solutions. In: *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 43 (2005), S. 1283–1295
- [59] ECKERT, S. ; MEIER, G. ; ALIG, I.: Phase behaviour of mixtures of polyethylene glycol and polypropylene glycol: Influence of the hydrogen bond clusters on the phase diagram. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), S. 3743–3749
- [60] ECKERT-KASTNER, S. ; MEIER, G. ; ALIG, I.: Phase behaviour of mixtures of polyethylene glycol and polypropylene glycol: Influence of hydrogen bond clusters on critical composition. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003), S. 3202–3211
- [61] EINSTEIN, A.: Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustands. In: *Ann. Phys.* 338 (1910), S. 1275
- [62] EISENBERG, D. ; KAUZMANN, W.: *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press, 1969. – 171 S
- [63] FARNOUX, B. ; BOUE, F. ; COTTON, J. P. ; DAOUD, M. ; JANNINK, G. ; NIERLICH, M. ; DE GENNES, P. G.: Cross-over In Polymer Solutions. In: *J. Phys.-Paris* 39 (1978), S. 77–86
- [64] FARNOUX, B. ; DAOUD, M. ; DECKER, D. ; JANNINK, G. ; OBER, R.: Shape Change Of The Flexible Polymer In Solution With Increasing Concentration. In: *J. Phys. Lett.-Paris* 36 (1975), S. 35–39
- [65] FERREL, R. A.: Decoupled-Mode Dynamical Scaling Theory of the Binary-Liquid Phase transition. In: *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970), S. 1169–1172
- [66] FERREL, R. A. ; HAO, H.: Adiabatic temperature changes in a one-component fluid near the liquid vapor critical point. In: *Physica A* 197 (1993), S. 23–46
- [67] FÖRSTER, S. ; BURGER, Ch.: Scattering Functions of Polymeric Core-Shell Structures and Excluded Volume Chains. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 879–891

- [68] FÖRSTER, S. ; HERMSDORF, N. ; BÖTTCHER, Ch. ; LINDNER, P.: Structure of Polyelectrolyte Block Copolymer Micelles. In: *Macromolecules* 35 (2002), S. 4096–4105
- [69] FÖRSTER, S. ; TIMMANN, M. K. ; SCHELLBACH, C. ; MEYER, A. ; FUNARI, S. S. ; MULVANEY, P. ; KNOTT, R.: Scattering Curves of Ordered Mesoscopic Materials. In: *J. Chem. Phys. B* 109 (2005), S. 1347–1360
- [70] FÖRSTER, S. ; WENZ, E. ; LINDNER, P.: Density Profile of Spherical Brushes. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 95–98
- [71] FRY, E. ; KATZ, J. ; LIU, D. ; WALTHER, Th.: Temperature dependence of the Brillouin linewidth in water. In: *J. Mod. Opt.* 49 (2001), S. 411–418
- [72] FUJISHIGE, S. ; KUBOTA, K. ; ANDO, I.: Phase Transition of Aqueous Solutions of Poly(N-isopropylacrylamide) and Poly(N-isopropylmethacrylamide). 93 (1989), S. 3311–3313
- [73] FURRER, A. ; MESOT, J. ; STRÄSSLE, Th. ; FINNEY, J. L. (Hrsg.) ; WORCESTER, D. L. (Hrsg.): *Neutron Scattering in Condensed Matter Physics*. Bd. 4. Singapore : World Scientific, 2009. – ISBN 981-024830-X
- [74] FURUKAWA, H.: Structure Functions of Quenched Off-Critical Binary Mixtures and Renormalizations of Mobilities. 43 (1979), S. 136–139
- [75] FURUKAWA, H.: Dynamics of phase separations of a dissipative system and a fluid mixture. In: *Phys. Rev. A*. 23 (1981), S. 1535–1545
- [76] FURUKAWA, H.: Dynamical-Scaling Theory For Phase-Separating Unmixing Mixtures: Growth Rates of Droplets and Scaling Properties of Autocorrelation Function. In: *Physica A* 123 (1983), S. 497–515
- [77] FURUKAWA, H.: A dynamic scaling assumption for phase separation. In: *Adv. Phys.* 34 (1985), S. 703–750
- [78] FURUKAWA, H.: Effect of inertia on droplet growth in a fluid. In: *Phys. Rev. A*. 31 (1985), S. 1103–1108
- [79] FURUKAWA, H.: Narrowings of Structure Function of Phase Separating Unmixing -Mixture. In: *Prog. Theor. Phys.* 74 (1985), S. 174–177
- [80] FURUKAWA, H.: Dynamical-Scaling for Phase Separations in Liquid and Solid Systems. In: *J. Appl. Cryst.* 21 (1988), S. 805–810
- [81] FURUSAKA, M. ; ISHIKAWA, Y. ; MERA, M.: Early Stage of Phase-Separation Processes in FeCr and AlZn Alloys. In: *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), S. 2611–2614
- [82] GARLAND, C. W. ; D., Williams R.: Low-frequency sound velocity near the critical point of xenon. In: *Phys. Rev. A*. 10 (1974), S. 1328–1332

- [83] GARLAND, C. W. ; EDEN, D. ; MISTURA, L.: Critical Sound Absorption in Xenon. In: *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970), S. 1161–1165
- [84] GARRABOS, Y. ; ZALCZER, G. ; BEYSENS, D.: High-resolution Rayleigh-Brillouin spectroscopy in the critical mixture nitroethane-isooctane. In: *Phys. Rev. A.* 25 (1982), S. 1147–1159
- [85] GOLDAMMER, M.: *Vergleich der mit inelastischer Neutronen- und Lichtstreuung und dielektrischer Verlustspektroskopie gemessenen kritischen Dynamik an zähen Flüssigkeiten*. Technische Universität München, Dissertation, 2001
- [86] GÖTZE, W.: The scaling functions for the β -relaxation process of supercooled liquids and glasses. In: *J. Phys-Condens. Mat.* 2 (1990), S. 8485–8498
- [87] GÖTZE, W. ; SJÖGREN, L.: Relaxation processes in supercooled liquids. In: *Rep. Prog. Phys.* 55 (1992), S. 241–376
- [88] GRACA, M. ; WIECZOREK, S.A. ; HOLYST, R.: Polymer Domain Growth in Order Liquid Crystalline Matrices. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 115504
- [89] GRILLO, I.: Effect of instrumental and polydispersity on ideal form factors in Small Angle Neutron Scattering. Grenoble : Institut Laue Langevin, 2001. – Forschungsbericht. – ILL01GR08T S
- [90] GROSBERG, A.Y. ; KUZNETSOV, D.: Single-Chain Collapse or Precipitation? Kinetic Diagram of the States of a Polymer Solution. In: *Macromolecules* 26 (1993), S. 4349–4251
- [91] HANSEN, J. P. ; MC DONALD, I. R.: *Theory of Simple Liquids*. 2. Academic Press, 1986
- [92] HARADA, Y. ; SUZUKI, Y. ; ISHIDA, Y.: Breakdown of the validity of the mode-coupling theory for sound propagation in a critical binary mixture. In: *Phys. Rev. A.* 21 (1980), S. 928–931
- [93] HASHIMOTO, T. ; ITAKURA, M. ; HASEGAWA, H.: Late stage spinodal decomposition of binary polymer mixture. I. Critical test of dynamical scaling function. In: *J. Chem. Phys.* 85 (1986), S. 6118–6128
- [94] HASMY, A. ; FORET, M. ; PELOUS, J. ; JULLIEN, R.: Small-angle neutron scattering investigation of short-range correlations in fractal aerogels: Simulations and experiment. In: *Phys. Rev. B.* 48 (1993), S. 9345–9353
- [95] HECHT, A. M. ; DUPLESSIX, R. ; GEISLER, E.: Structural inhomogeneities in range 2.5-2500 .ANG. in polyarylamide gels. In: *Macromolecules* 18 (1985), S. 2167–2173
- [96] HECHT, E.: *Optik*. 3. Addison Wesley Longman Inc., 1998
- [97] HEERMANN, D. W.: Dynamical Spinodal: The Transition between Nucleation and Spinodal Decomposition. In: *Z. Phys. B. Con. Mat.* 55 (1984), S. 309–315

Literaturverzeichnis

- [98] HEERMANN, D. W. ; BINDER, K. ; HAYWARD, S: Non-Equilibrium percolation. In: *Philos. Mag. B* 56 (1987), S. 843–851
- [99] HEIDERICH, M. ; REINARTZ, R. ; KURZ, R. ; SCHELTEN, J.: A two-dimensional scintillation detector for small angle neutron scattering. In: *Nucl. Instrum. Meth. A* 305 (1991), S. 423–432
- [100] HESKINS, M. ; GUILLET, J. E.: Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). In: *J. Macromol. Sci. Chem.* 2 (1968), S. 1441–1453
- [101] HIROTSU, S. ; YAMAMOTO, I ; MATSUO, A. ; OKAJIMA, T. ; FURUKAWA, H. ; YAMAMOTO, T.: Brillouin Scattering Study of the Volume Phase Transition in Poly-N-Isopropylacrylamide Gels. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995), S. 2898–2907
- [102] HODGE, R. M. ; EDWARD, H. G. ; SIMON, G. P.: Water adsorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films. In: *Polymer* 38 (1996), S. 1371–1376
- [103] HOHENBERG, P. C. ; HALPERIN, B. I.: Theory of dynamic critical phenomena. In: *Rev. Mod. Phys.* 49 (1977), S. 435
- [104] HUANG, J. S.: Attractive Interaction on Micelles and Microemulsions. In: *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984), S. 592–595
- [105] ITO, K. ; UJIHIRA, Y. ; YAMAHA, T. ; HORIE, K.: Change in free volume during phase transition of poly(N-isopropylacrylamide) gel as studied by positron annihilation lifetime: temperature dependence. In: *Polymer* 40 (1999), S. 4315–4323
- [106] ITO, K. ; UJIHIRA, Y. ; YAMAHA, T. ; HORIE, K.: Temperature dependence of free volume of polyacrylamide gels studied by positron lifetime measurements. In: *Radiat. Phys. Chem.* 58 (2000), S. 521–524
- [107] JIAN, T. ; VLASSOPOULOS, D. ; FYTAS, G. ; PAKULA, T. ; BROWN, W.: Coupling of concentration fluctuations to viscoelasticity in highly concentrated polymer solutions. In: *Colloid. Polym. Sci.* 274 (1996), S. 1043–1043
- [108] KADANOFF, L. P. ; SWIFT, J.: Transport Coefficients near the Liquid-Gas Critical Point. In: *Phys. Rev.* 166 (1968), S. 89–101
- [109] KARGEL, F.: *The interplay of structure and microscopic dynamics in oxide melts observed by means of inelastic neutron scattering.* Technische Universität München, Dissertation, 2005
- [110] KAWASAKI, K.: Kinetic Equations and Time Correlation Functions of Critical Fluctuations. In: *Ann. Phys.* 61 (1970), S. 1–56
- [111] KAWASAKI, K.: Sound Attenuation and Dispersion near the Liquid-Gas Critical Point. In: *Phys. Rev. A.* 1 (1970), S. 1750–1757

- [112] KAWASAKI, K. ; SHIWA, Y.: Relation between the viscosity and specific heat approach to the sound propagation in critical fluids. In: *Physica A* 113 (1982), S. 27–43
- [113] KAWASAKI, K. ; TANAKA, M.: Correlation function approach to bulk viscosity and sound propagation in critical mixtures. In: *Proc. Phys. Soc.* 90 (1967), S. 791–800
- [114] KENDON, V. M.: Scaling theory of the three-dimensional spinodal turbulence. In: *Phys. Rev. E* 61 (2000), S. 6071–6074
- [115] KINNING, D. J. ; THOMAS, E. L.: Hard-Sphere Interactions between Spherical Domains in Diblock Copolymer. In: *Macromolecules* 17 (1984), S. 1712–1718
- [116] KIRSTE, R. ; POROD, G.: Röntgenkleinwinkelstreuung an kolloidalen Systemen. Asymptotisches Verhalten der Streukurven. In: *Kolloid Z. Z. Polym.* 184 (1962), S. 1–7
- [117] KOGA, T. ; TANAKA, F. ; MOTOKAWA, R. ; WINNIK, F. M.: Theoretical Modeling of Associated Structures in Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Telechelic PNIPAM Based on A Neutron Scattering Study. In: *Macromolecules* 41 (2008), S. 9413–9422
- [118] KOPITZKI, K.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 3. Stuttgart : B. G. Teubner Studienbücher, 1989
- [119] KOSTKO, A. F. ; ANISIMOV, M. A. ; SENEGERS, J. V.: Dynamics of critical fluctuations in polymer solutions. In: *Phys. Rev. E* 76 (2007), S. 021804
- [120] KOTLARCHYK, M. ; CHEN, S. H. ; HUNAG, J. S. ; KIM, M. W.: Structure of three-component microemulsion in the critical region determined by small-angle neutron scattering. In: *Phys. Rev. A* 29 (1984), S. 2054–2069
- [121] KRIEGER, I. M. ; DOUGHERTY, T. J.: A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. In: *Trans. Soc. Rheol.* 3 (1959), S. 137
- [122] KROLL, D. M. ; RUHLAND, J. M.: Renormalization group calculation of sound attenuation and dispersion near the liquid critical point. In: *Phys. Lett. A* 80 (1980), S. 45–48
- [123] KROLL, D. M. ; RUHLAND, J. M.: Sound propagation in critical binary mixtures. In: *Phys. Rev. A* 23 (1981), S. 371–374
- [124] LANGER, J. S. ; BAR-ON, M. ; MILLER, H.: New computational method in the theory of spinodal decomposition. In: *Phys. Rev. A* 11 (1975), S. 1417–1429
- [125] LEE, L. L.: An accurate integral equation theory for hard spheres: Role of the zero-separation theorems in the closure relation. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), S. 9388–9396
- [126] LIKOS, Ch. N.: Soft matter with soft particles. In: *Soft Matter* 2 (2006), S. 478–498

- [127] LIN, Y. H. ; WANG, C. H.: Brillouin scattering and segmental motion of polymeric liquid. I. In: *J. Chem. Phys.* 69 (1978), S. 1546
- [128] LIN, Y. H. ; WANG, C. H.: Rayleigh-Brillouin scattering and structural relaxation of a viscoelastic liquid. In: *J. Chem. Phys.* 70 (1979), S. 681–688
- [129] LINDNER, P.: *Scattering Experiments: Experimental Aspects, Initial Data Reduction and Absolute Calibration*. Kap. 2. In: LINDNER, P. (Hrsg.) ; ZEMB, Th. (Hrsg.): *Neutrons, X-rays and light*. North-Holland : Elsevier Science B. V., 2002. – ISBN 0-444-51122-9
- [130] LIU, Y. ; CHEN, S. H. ; HUANG, J. S.: Small-Angle Neutron Scattering Analysis of the Structure and Interaction of Triblock Copolymer Micelles in Aqueous Solution. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 2236–2244
- [131] LIU, Y. C.: Relationship between the microstructure and rheology of micellar solutions formed by a triblock copolymer surfactant. In: *Phys. Rev. E.* 54 (1996), S. 1698–1708
- [132] LIU, Z. ; CALVERT, P.: Multilayer Hydrogels as Muscle-Like Actuators. In: *Adv. Mater.* 12 (2000), S. 288–291
- [133] LUKE, Y. L. ; BELLMANN, R. (Hrsg.): *Mathematics in Science and Engineering*. Bd. 53: *The Special Functions and their Approximations*. Academic Press, 1969
- [134] MALLAM, S. ; HECHT, A. M. ; GEISLER, E.: Structure of swollen polydimethylsiloxane gels. In: *J. Chem. Phys.* 91 (1998), S. 6447
- [135] MALLAM, S. ; HORKAY, F. ; HECHT, A. M. ; GEISLER, E.: Scattering and swelling properties of inhomogeneous polyacrylamide gels. In: *Macromolecules* 22 (1989), S. 3356–3361
- [136] MALLAM, S. ; HORKAY, F. ; HECHT, A. M. ; RENNIE, A. R. ; GEISLER, E. a.: Microscopic and Macroscopic Thermodynamic Observations in Swollen Poly(dimethylsiloxane) Networks. In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 543–548
- [137] MARCH, N. H. ; TOSI, M. P.: *Atomic Dynamics in Liquids*. London and Basingstoke : The Macmillan Press LTD., 1976. – ISBN 0-333-11278-4
- [138] MARQUSEE, J. A. ; DEUTCH, J. M.: Brillouin light scattering from polymer gels. In: *J. Chem. Phys.* 75 (1981), S. 5239–5345
- [139] MEIER, G. ; FISCHER, E. W.: *Dynamische Lichtstreuung in kondensierter Materie*. S. 297–323. In: HAARER, D. (Hrsg.) ; SPIESS, H. W. (Hrsg.): *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Darmstadt : Steinkopff Verlag, 1995
- [140] MEIER, G. ; MOMPER, B. ; FISCHER, E. W.: Critical behavior in a binary polymer blend as studied by static and dynamic light scattering. In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), S. 5884–5897

- [141] MENON, S. V. G. ; MANOHAR, C. ; RAO, K. S.: A new interpretation of the sticky hard sphere model. In: *J. Chem. Phys.* 95 (1991), S. 9186–9190
- [142] MILEWSKA, A. ; SZYDŁOWSKI, J. ; REBELO, L. P. N.: Viscosity and Ultrasonic Studies of Poly(N-isopropylacrylamide)-Water Solutions. In: *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 41 (2003), S. 1219–1233
- [143] MILLER, C. A. ; SCRIVEN, L. E.: The oscillations of a fluid droplet immersed in another fluid. In: *J. Fluid. Mech.* 32 (1986), S. 417–435
- [144] MISTURA, L.: Sound Propagation near a Critical point in Multicomponent Fluid Systems. In: *J. Chem. Phys.* 57 (1972), S. 2311–2317
- [145] MISTURA, L. ; TARTAGLIA, P.: Sound Propagation in Critical Mixtures. In: *Phys. Lett. A* 36 (1971), S. 345–346
- [146] MOSHIER, S.: *Cephes*. – URL <http://www.netlib.org/cephes>
- [147] MOSHIER, S. ; HORWOOD, E. (Hrsg.): *Methods and programs for mathematical functions*. Halsted Press, 1989
- [148] MOUNTAIN, R. D.: Spectral Distribution of Scattered Light in a Simple Fluid. In: *Rev. Mod. Phys.* 38 (1966), S. 205–214
- [149] MOUNTAIN, R. D.: Thermal relaxation and Brillouin Scattering in Liquids. In: *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 70 (1966), S. 207–220
- [150] MOUNTAIN, R. D. ; DEUTCH, J. M.: Light scattering from Binary Solutions. In: *J. Chem. Phys.* 50 (1969), S. 1103–1108
- [151] MUELLER, P. E. ; EDEN, D. ; W., Garland C. ; D., Williams R.: Ultrasonic Attenuation and Dispersion in Xenon near Its Critical Point. In: *Phys. Rev. A* 6 (1972), S. 2272–2281
- [152] NASHIMA, T. ; FURUSAWA, K.: Rheological Effect of Excess Polymer on Latex Suspension. In: *Chem. Lett.* 18 (1988), S. 1253–1256
- [153] NIE, J. ; DU, B. ; OPPERMAN, W.: Influence of Formation Conditions on Spatial Inhomogeneities in Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels. In: *Macromolecules* 37 (2004), S. 6558–6564
- [154] NYKÄNEN, A. ; NUOPPONEN, M. ; LAUKKANEN, A. ; HIRVONEN, S.-P. ; RYTELÄ, M. ; TURUNEN, O. ; TENHU, H. ; MEZZENGA, R. ; IKKALA, O. ; RUOKOLAIN, J.: Phase Behavior and Temperature-Responsive Molecular Filters Based on Self-Assembly of Polystyrene-block-poly(N-isopropylacrylamide)-block-polystyrene. In: *Macromolecules* 40 (2007), S. 5827–5834
- [155] O’CONNOR, C. L. ; SCHLUPF, J. P.: Brillouin Scattering in Water: The Landau-Placzek Ratio. In: *J. Chem. Phys.* 47 (1967), S. 31–38
- [156] OKADA, Y. ; TANAKA, F.: Cooperative Hydration, Chain Collapse, and Flat LCST Behaviour in Aqueous Poly(N-isopropylacrylamide) Solutions. In: *Macromolecules* 38 (2005), S. 4465–4471

- [157] ONO, Y. ; SHIKATA, T.: Contrary Hydration Behavior of N-Isopropylacrylamide to its Polymer, P(NIPAm), with a Lower Critical Solution Temperatur. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), S. 1511–1513
- [158] PARK, Y. S. ; ITO, Y. ; IMANISHI, Y.: Permeation Control through Porous Membranes Immobilized with Thermosensitive Polymer. In: *Langmuir* 14 (1998), S. 910–914
- [159] PEDERSEN, J. S.: *Instrumentation for Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering and Instrumental Smearing Effects*. Kap. 6. In: LINDNER P., Zemb T. (Hrsg.): *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Elsevier Science B. V., 2002
- [160] PEDERSEN, J. S.: *Modelling of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Systems*. Bd. 16. S. 391–420. In: LINDNER P., Zemb T. (Hrsg.): *Neutrons, X-Ray and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Mater* Bd. 16, Elsevier Science B. V., 2002
- [161] PEDERSEN, J. S.: Scattering from block copolymer micelles. In: *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* 6 (2002), S. 158–166
- [162] PEDERSEN, J. S. ; GERSTENBERGER, M.C.: Scattering Form Factor of Block Copolymer Micelles. In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 1363–1365
- [163] PEDERSEN, J. S. ; POSSELT, D. ; MORTENSEN, K.: Analytical Treatment of the Resolution Function for Small-Angle Scattering. In: *J. Appl. Cryst.* 23 (1990), S. 321–333
- [164] PEDERSEN, J. S. ; SCHURTENBERGER, P.: Scattering Functions of Semiflexible Polymers with and without Excluded Volume Effects. In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 7602–7612
- [165] PERCOT, A. ; ZHU, X. X. ; LAFLEUR, M.: A Simple FTIR Spectroscopic Methode for the Determination of the Lower Critical Solution Temperature of N-Isopropylacrylamide Copolymer and Realted Hydrogels. In: *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 38 (2000), S. 907–915
- [166] PIPICH, V.: *QtiKWS Version 888*. 2008. – URL <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/~pipich/dokuwiki/doku.php/qtikws:download>
- [167] PIPICH, V.: *Persönliche Mitteilung*. 2009
- [168] POCHYLSKI, M. ; ALIOTTA, F. ; BLASZCZAK, Z. ; GAPINSKI, J.: Structuring Effects and Hydration Phenomena in Poly(Ethylene Glycol)/Water Mixtures Investigated by Brillouin Scattering. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 20533–20539
- [169] PUSEY, P. N.: *Introduction to Scattering Experiments*. Kap. 1. In: LINDNER P., Zemb T. (Hrsg.): *Neutron , X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Elsevier Science B. V., 2002

- [170] RAO, R. V. G. ; SATPATHY, B. M.: Sticky hard sphere potential - evaluation of the structure function of liquids. In: *Phys. Lett. A* 75 (1980), S. 220–222
- [171] RAWISO, M. ; DUPLESSIX, R. ; PICOT, C.: Scattering Function of Polystyrene. In: *Macromolecules* 20 (1987), S. 630–648
- [172] RAY, T. S. ; KLEIN, W.: Nucleation near the Spinodal Long-Range Ising Models. In: *J. Stat. Phys.* 62 (1990), S. 891–902
- [173] REDLICH, O. ; KISTER, A. T.: Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. In: *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948), S. 345–348
- [174] REGNAUT, C. ; RAVEY, J. C.: Application of the adhesive sphere model to the structure of colloidal suspensions. In: *J. Chem. Phys.* 91 (1989), S. 1211–1221
- [175] SANDERCOCK, J. R.: *Tandem Fabry-Perot Interferometer FPI-1: Operator Manual*. Sep. 2010. – URL <http://www.jrs-si.ch>
- [176] SARID, D. ; CANNELL, D. S.: Analysis of sound propagation in xenon near the critical point. In: *Phys. Rev. A* 15 (1977), S. 735–743
- [177] SATOKAWA, Y. ; TOSHIYUKI, S. ; TANAKA, F. ; QUI, X.P. ; WINNIK, F.: Hydration and Dynamic Behavior of a Cyclic Poly(N-isopropylacrylamide) in Aqueous Solution: Effects of the Polymer Chain Topology. In: *Macromolecules* 42 (2009), S. 1400–1403
- [178] SCHILD, H.G.: Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application. In: *Prog. Polym. Sci* 17 (1992), S. 163–249
- [179] SCHIRMACHER, W.: *Theory of liquids and polymers II*. Vorlesung. 2007
- [180] SCHOEN, M. ; PORCHERON, F.: Collective dynamics near fluid phase transition. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 051202
- [181] SCHURTENBERGER, P.: *Contrast and Contrast Variation in Neutron, X-Ray and Light Scattering*. Kap. 7. In: LINDNER P., Zemb T. (Hrsg.): *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Elsevier Science B. V., 2002
- [182] SCHWAHN, D.: *Small-angle Scattering and Reflectometry*. Bd. 28. Kap. 8. In: BRÜCKEL, Th. (Hrsg.) ; HEGER, G. (Hrsg.) ; RICHTER, D. (Hrsg.) ; ZORN, R. (Hrsg.): *Laboratory Course: Neutron Scattering* Bd. 28, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2005
- [183] SCHWAHN, D. ; SPINGER, T. ; MORTENSEN, K. ; YEE-MADEIRA, H.: *Small Angle Scattering Experiments of Neutrons for the Polymer Blend PVME/d-PS*. S. 445–454. In: KOMURA, S (Hrsg.) ; FURUKAWA, H (Hrsg.): *Dynamics of ordering processes in condensed matter*, Plenum Press, 1988

- [184] SENEGERS, J. V. ; PERKINS, R. A. ; HUBER, M. L. ; LE NEINDRE, B.: Thermal Diffusivity of H₂O Near the Critical Point. In: *Int. J. Thermophys.* 30 (2009), S. 1453–1465
- [185] SHARMA, R. V. ; SHARMA, K. C.: On the generalization of the hard-sphere model for the structure factor. In: *Phys. Lett. A* 56 (1976), S. 107–108
- [186] SHARMA, R. V. ; SHARMA, K. C.: The structure factor and the transport properties of dense fluids having molecules with square well potential, a possible generalization. In: *Physica A* 89 (1977), S. 213–218
- [187] SHI, B.Q. ; HARRISON, Ch. ; CUMMING, A.: Fast-Mode Kinetics in Surface-Mediated Phase-Separating Fluids. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), S. 206–209
- [188] SHIBAYAMA, M. ; TANAKA, T. ; HAN, C.C.: Small angle neutron scattering on poly(N-isopropylacrylamide) gels near their volume-phase transition temperature. In: *J. Chem. Phys.* 96 (1992), S. 6829–6841
- [189] SHINOHARA, S. ; TAJIMA, N. ; YABAGISAWA, K.: Chemomechanical Gels for Actuator System Controlled by Electrochemical Reaction. In: *J. Intel. Mat. Syst. Str.* 7 (1996), S. 254–259
- [190] SHUKLA, K. ; RAJAGOPALAN, R.: Adhesive-hard-sphere approximation for the structure of square-well fluids: application to colloidal dispersions. In: *Mol. Phys.* 81 (1994), S. 1093–1107
- [191] SIGGIA, E. D.: Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. In: *Phys. Rev. A*. 20 (1979), S. 595–605
- [192] SIGMA-ALDRICH: *Datenblatt*. – URL <http://www.sigmaaldrich.com>
- [193] SOLIS, F. J. ; CRUZ, M. O. de la: Hydrodynamic Coarsening of Binary Fluids. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 3350–3353
- [194] SOPPIMATH, K. S. ; AMINABHAVI, T. M. ; DAVE, A. M. ; KUMBAR, S. G. ; RUDZINSKI, W. E.: Stimulus-Responsive 'Smart' Hydrogels as Novel Drug Delivery Systems. In: *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 28 (2002), S. 957–974
- [195] SPALLA, O.: *General Theorems in Small-Angle Scattering*. Kap. 3. In: LINDNER P., Zemb T. (Hrsg.): *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Elsevier Science B. V., 2002. – ISBN 0-444-51122-9
- [196] SPECTRA-PHYSICS: *Excelsior: User's Manual*, 2005
- [197] STROBL, G. R.: *The physics of polymers*. Springer, 1996. – ISBN 3-540-60768-4
- [198] SVANEBOG, C. ; PEDERSEN, J. S.: Form Factors of Block Copolymer Micelles with Excluded-Volume Interaction of the Corona Chains Determined by Monte Carlo Simulations. In: *Macromolecules* 35 (2002), S. 1028–1037

- [199] SWIFT, J.: Transport Coefficients Near the Consolute Temperature of a Binary Liquid Mixture. In: *Phys. Rev.* 173 (1968), S. 257–260
- [200] TAMAI, Y. ; TANAKA, H. ; NAKANISHI, K.: Molecular Dynamics Study of Polymer-Water Interaction in Hydrogels. 1. Hydrogen-Bond Structure. In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 6750–6760
- [201] TANAKA, F. ; KOGA, T. ; KOJIMA, H. ; WINNIK, F.: Temperatur- and Tension-Induced Coil-Globule Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Chains in Water and Mixed Solvent of Water/Methonal. In: *Macromolecules* 42 (2009), S. 1321–1330
- [202] TANAKA, H.: Simple hydrodynamic model of the fast-mode kinetics in surface-mediated fluid phase separation. In: *Phys. Rev. E.* 54 (1996), S. 1709–1714
- [203] TANAKA, H. ; WADA, Y.: Theoretical consideration on the acoustic anomaly of critical binary mixtures. In: *Phys. Rev. A.* 32 (1985), S. 512–524
- [204] TANAKA, T.: Dynamics of critical concentration fluctuations in gels. In: *Phys. Rev. A.* 17 (1978), S. 763–766
- [205] TANAKA, T. ; FILLMORE, D. J.: Kinetics of swelling of gels. In: *J. Chem. Phys.* 70 (1979), S. 1214–1218
- [206] TANAKA, T. ; HOCKER, L. O. ; BENEDEK, G. B.: Spectrum of light scattered from viscoelastic gel. In: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), S. 5151–5159
- [207] TANAKA, T. ; ISCHIWATA, S. ; ISHIMOTO, C.: Critical Behavior of Density Fluctuations in Gels. In: *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977), S. 771–774
- [208] TANAKA, T. ; SATO, E. ; HIROKAWA, Y. ; HIROSUTO, S. ; PEETERMANS, J.: Critical Kinetics of Volume Phase Transition of Gels. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 2455–2458
- [209] TO, K. ; CHOI, H.: Polymer Conformation near the Critical Point of a Binary Mixture. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), S. 536–539
- [210] TOKITA, M. ; TANAKA, T.: Reversible Decrease of Gel-Solvent Friction. In: *Science* 253 (1991), S. 1121–1123
- [211] TROIAN, S. M.: Coalescence Induced Domain Growth near A Wall During Spinodal Decomposition. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), S. 1399–1402
- [212] TROLL, K.: *Thermoreponsive Mizellen aus amphiphilen Diblockcopolymeren*. Technische Universität München, Diplomarbeit, 2008
- [213] TROLL, K. ; KULKARNI, A. ; WANG, W. ; DARKO, C. ; BIVIGOU KOUMBA, A.M. ; LASCHEWSKY, A. ; MÜLLER-BUSCHBAUM, P. ; PAPADAKIS, Ch. M.: The collapse transition of poly(styrene-b-(N-isopropylacrylamide) diblock copolymers in aqueous solutions and in thin films. In: *Colloid. Polym. Sci.* 286 (2008), S. 1079–1092

- [214] VANDERWAL, J. ; SIDEBOTTOM, D. ; WALTON, D. ; JOHARI, G.P.: Brillouin Scattering Study of a Polymer Hydrogel. In: *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 30 (1992), S. 1089–1095
- [215] WANG, W. ; METWALLI, E. ; PERLICH, J. ; PAPADAKIS, C. M. ; CUBITT, R. ; MÜLLER-BUSCHBAUM, P.: Cyclic switching of water storage in thin block copolymer films containing poly(N-isopropylacrylamide). In: *Macromolecules* 42 (2009), S. 9041–9051
- [216] WANG, W. ; TROLL, K. ; KAUNE, G. ; METWALLI, E. ; RUDERER, M. ; SKRABANIA, K. ; LASCHEWSKY, A. ; ROTH, S.V. ; PAPADAKIS, Ch.M. ; MÜLLER-BUSCHBAUM, P.: Thin Films of Poly(N-isopropylacrylamide) End-Capped with n-Butyltrithiocarbonate. In: *Macromolecules* 41 (2008), S. 3209–3218
- [217] WANG, Z.-G.: Concentration fluctuation in binary polymer blends: chi parameter, spinodal and Ginzburg criterion. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), S. 481–500
- [218] WERTHEIM, M. S.: Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres. In: *Phys. Rev. Lett.* 10 (1963), S. 321–323
- [219] WIEBEL, S.: *Untersuchung zur Dynamik niedermolekularer Flüssigkeiten, von der Glasphase bis zum Siedepunkt.* Technische Universität München, Dissertation, 2003
- [220] WIEDERSICH, J.: *Persönliche Mitteilung*
- [221] WIEDERSICH, J.: *Quasi-elastische Lichtstreuung.* Universität Bayreuth, Dissertation, 2000
- [222] WIEDERSICH, J. ; SUROVTSEV, N. V. ; RÖSSLER, E.: A comprehensive light scattering study of glass former toluene. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), S. 1143–1153
- [223] WILKING, J. N. ; GRAVES, S. M. ; CHANG, C. B. ; MELESON, K. ; LIN, M. Y. ; MASON, T. G.: Dense Cluster Formation during Aggregation and Gelation of Attractive Slippery Nanoemulsion Droplets. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), S. 015501
- [224] WILTZIUS, P. ; CUMMING, A.: Domain Growth and Wetting in Polymer Mixtures. In: *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), S. 3000–3003
- [225] WINDHAB, E. J.: Fluid Immobilization - A structure-related key mechanism for the viscous flow behavior of concentrated suspension systems. In: *Appl. Rheol.* 10 (2000), S. 134–144
- [226] WU, C. ; WANG, X.: Globule-to-Coil Transition of Single Homopolymer Chain in Solution. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), S. 4092–4094
- [227] WU, C. ; ZHOU, S.: Laser Light Scattering Study of their Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) in water. 1. Single Chain. In: *Macromolecules* 28 (1995), S. 8381–8387

- [228] WU, C. ; ZHOU, S.: Thermodynamically Stable Globule State of a Single Poly(N-isopropylacrylamide) Chain in Water. In: *Macromolecules* 28 (1995), S. 5388–5390
- [229] WU, C. ; ZHOU, S.: Light Scattering Study of Spherical Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels Laser Light Scattering Study of the Phase Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) in Water. 1. Single Chain. In: *J. Macromol. Sci. Phys.* 363 (1997), S. 345–355
- [230] WUTTKE, J.: *Dynamische Neutronen- und Lichtstreuung an molekularen Glasbildnern*. Johannes Gutenberg Universität Mainz, Dissertation, 1993
- [231] XU, J. ; REN, X. ; GONG, W. ; DAI, R. ; LIU, D.: Measurement of the bulk viscosity of liquid by Brillouin scattering. In: *Appl. Opt.* 42 (2003), S. 6704–6709
- [232] YUAN, G. ; WANG, X. ; HAN, C. C. ; WU, C.: Reexamination of Slow Dynamics in Semidilute Solutions: Temperature and Salt Effects on Semidilute Poly(N-isopropylacrylamide) Aqueous Solutions. In: *Macromolecules* 39 (2006), S. 6207–6209
- [233] ZHAO, P. ; VANDERWAL, J.: Brillouin Scattering Study of Gelatin Gel. In: *Polym. Gels. Netw.* 5 (1996), S. 23–36
- [234] ZHOU, K. ; LU, Y. ; LI, L. ; ZHANG, G. ; XIE, Z. ; WU, C.: The Coil-to-Globule-to-Coil Transition of Linear Polymer Chains in Dilute Aqueous Solutions: Effekt of Interchain Hydrogen Bonding. In: *Macromolecules* 41 (2008), S. 8927–8931
- [235] ZUBKOV, L. A.: Critical opalescence. In: *Sov. Phys. Usp.* 31 (1988), S. 328–353

Literaturverzeichnis

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen

- A. Adelsberger, A. Meier-Koll, A. M. Bivigou-Koumba, P. Busch, O. Holder, T. M. Hellwig, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum, C. M. Papadakis: *The collapse transition and the segmental dynamics in concentrated micellar solutions of P(S-b-nipam) diblock copolymer*; Colloid. Polym. Sci. 289 (2011), S. 711-720

Reports

- C. M. Papadakis, A. Meier-Koll, A. Golosova, W. Wang, A. Laschewsky: *Kinetic studies of stimuli-sensitive hydrogels by SANS*; JCNS Experimental Reports 2008/2009
- C. M. Papadakis, P. Müller-Buschbaum, A. Meier-Koll, J. Adelsberger, A. Golosova, A. Sepe: *Demixing of thermo-responsive solutions and gels*; JCNS Experimental Reports (eingereicht Jan. 2010)
- C. M. Papadakis, A. Meier-Koll, J. Adelsberger, A. Golosova, A. Sepe: *Kinetics of the structural changes of self-organized thermo-sensitive polymeric hydrogels*; JCNS Experimental Reports (eingereicht Mai. 2011)

Vorträge

- *Spinodal decomposition of PNIPAM based hydrogels with SANS*; Burg Rothenfels 15.-18. Juni. 2008

Poster

- A. Meier-Koll, J. Wiedersich, P. Müller-Buschbaum und W. Schirmacher: *Brillouin spectroscopy of disordered systems*; DPG-Frühjahrstagung 2008, Berlin 25.-29. Feb. 2008
- A. Meier-Koll, A. Golosova, A. Jain, A. M. Bivigou-Koumba, A. Laschewsky, P. Busch, V. Pipich, P. Müller-Buschbaum und C. M. Papadakis: *Deswelling*

Literaturverzeichnis

kinetics of micellar solutions and hydrogels from temperature-sensitive amphiphilic block copolymers; Deutsche Neutronenstreutagung 2008, 14.-17. Sep. 2008

- A. Meier-Koll, A. Golosova, J. Adelsberger, W. Wang, P. Busch, V. Pipich, C. M. Papadakis und P. Müller-Buschbaum: *Time-resolved structure and kinetics of deswelling in PNIPAM hydrogels and solutions*; DPG-Frühjahrstagung 2009, Dresden 22.-27. März. 2009
- A. Meier-Koll, A. Golosova, J. Adelsberger, W. Wang, P. Müller-Buschbaum, P. Busch, V. Pipich und C. M. Papadakis: *Spinodal decomposition of PNIPAM solutions investigated with time-resolved SANS*; FRM2 User Meeting 2009; 15. Okt. 2009

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich an dieser Stelle bei allen ganz herzlich bedanken, die mir diese Arbeit ermöglicht haben:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Müller-Buschbaum für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und mir damit ermöglichte diese Arbeit anzufertigen. Insbesondere möchte ich mich bei ihm für seine langjährige Unterstützung, sein stetes Interesse und den großen Freiraum, den er mir gewährte, bedanken.

Bei Frau Prof. Dr. Christine M. Papadakis möchte ich mich für die intensive Betreuung der Neutronenkleinwinkelstreuexperimente und deren Diskussion und Interpretation bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Andreas Meyer möchte ich mich für die Aufnahme an den Lehrstuhl E13 bedanken. Desweiteren gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Walter Schirmacher.

Herrn Dr. Johannes Wiedersich sei Dank für den Umbau und Wiederinbetriebnahme des Lichtstreulabors, die Betreuung der Brillouin-Spektroskopie sowie seinen steter Optimismus. Desweiteren gilt mein Dank auch Herrn Dr. Emmanuel Longueveau für seine Einführung in die Brillouin-Spektroskopie.

Bei Herrn Dr. Peter Busch und Herrn Dr. Vitaliy Pipich für die Betreuung der Messzeiten an der KWS2 und zu fragen der Datenauswertung bedanken.

Bei meinem Kollegen Herrn Joseph Adelsberger möchte ich mich für die Zusammenarbeit bei Messzeiten, der Diskussion zur Datenauswertung von Neutronenkleinwinkelstreuungen sowie für das Korrekturlesen bedanken. Desweiteren gilt mein Dank Frau Dr. Anastasia Golosova, Herrn Dr. Weinan Wang, Herrn Alessandro Sepe für die Unterstützung bei Strahlzeiten.

Ein weiterer Dank gilt meinen ehemaligen Büro-Kollegen Herrn Dr. Sebastian Stüber und Herrn Dr. Fan Yang für die interessanten Diskussionen und die angenehme Atmosphäre. Desweiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Stüber für das Korrekturlesen bedanken.

In der Werkstatt möchte ich mich besonders bei Herrn Reinhold Funer und Herrn Raffael Jahrstorfer für die stets schnelle und kompetente Leistung bedanken. Desweiteren sei Herrn Josef Kaplonski für die technischen Beratungen gedankt.

Dem Sekretariat, meinem Büro-Kollegen Herrn Robert Meier sowie alle anderen Mitarbeiter bei E13 sei für die angenehme Zeit gedankt.